

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



TESIS DOCTORAL

**Control analítico de impurezas en aditivos alimentarios :  
determinación espectrofotométrica y microvolumétrica de  
trazas de azufre, arsénico, mercurio, plomo, cinc y cadmio  
en nuestras industrias de carboximetilcelulosa sódica**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Rafael Cela Torrijos**

DIRECTOR:

**Juan Antonio Pérez-Bustamante de Monasterio**

Madrid, 2015

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5322349244

T1  
543  
CLL

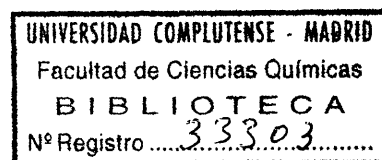
Control analítico de impurezas en aditivos alimentarios.  
Determinación espectrofotométrica y microvolumétrica de  
trazas de azufre, arsénico, mercurio, plomo, cinc y cadmio  
en muestras industriales de carboximetilcelulosa sódica

# MEMORIA

que para optar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas,

presenta

**RAFAEL CELA TORRIJOS**



DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA

MADRID, 1977

La presente Tesis Doctoral ha sido realizada entre los años 1974 - 1977 en el Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad - Complutense de Madrid que, con carácter interino, y tras el fallecimiento del Director titular, Profesor Dr.D. --- Felipe Lucena Conde, dirige el Profesor Dr.D. Pedro Sanchez Batanero, a quienes deseo expresar mi agradecimiento, por haberme brindado, en todo momento, su colaboración, tanto científica como humana.

También deseo expresar mi agradecimiento de - manera especial al Profesor Dr.D. Juan Antonio Pérez-Bustamante Monasterio, Catedrático de Química Analítica de la Facultad de Ciencias Químicas de Cadiz quien, a través de su dirección exclusiva y directa supervisión, ha contribuido de manera esencial a mi formación y al desarrollo de - un espíritu científico y crítico, a lo largo de estos años.

Asimismo, agradezco al Profesor Dr.D. Pedro -- Sanchez Batanero, Profesor Agregado de Química Analítica de la Facultad de Ciencias Químicas de Madrid su gentileza por apadrinar esta memoria.

Agradezco a la Empresa S.N.I.A.C.E. de Torrelavega (Santander) el suministro de las diversas muestras de Carboximetilcelulosa sódica, utilizadas en el presente trabajo.

Mi gratitud a todos mis compañeros del Departamento por las provechosas discusiones mantenidas, así como por sus útiles consejos y observaciones.

Este trabajo ha sido realizado con los medios materiales puestos a mi disposición por el Departamento - de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de Madrid y Centro Coordinado del C.S.I.C.



A MIS PADRES

A ROCIO

## INDICE

### I.- INTRODUCCION

I.1.- Objeto, justificación y antecedentes	2
I.2.- Generalidades sobre la CMC-Na y --- análogos.	6
I.2.1.- Generalidades sobre "gomas".Pro-- piedades	6
I.2.2.- "Gomas" derivadas de la celulosa	13
I.2.3.- Carboximetilcelulosa	17
I.2.3.1.- Fabricación y estructura	17
I.2.3.2.- Propiedades	20
I.2.3.3.- Aplicaciones	25
I.2.3.4.- Normativa	50
I.3.- Papel de los elementos traza en los organismos vivos. Elementos traza - "Esenciales" y elementos traza ---- "Tóxicos", caracteres generales.	52
I.4.- Generalidades sobre la problemática del análisis de trazas.	62
I.4.1.- Fases del proceso analítico en -- análisis de trazas	67
I.4.2.- Métodos de análisis aplicables a niv eles de trazas	72
I.4.3.- Métodos estadísticos de interpre- tación de resultados	75
I.4.4.- Problemas de contaminación	78
I.4.4.1.- Contaminación de las muestras	79
I.4.4.2.- Contaminación por los reactivos y material de laboratorio	81
I.4.4.3.- Contaminación en el laboratorio y por parte del operador	84
I.5.- Preparación de la muestra.Destrucción de materia orgánica.	87
I.5.1.- Métodos de mineralización por vía seca	89

## INDICE

I.5.1.1.- La técnica del frasco de oxígeno	94
I.5.2.- Métodos de mineralización por vía húmeda.	102
I.5.2.1.- Métodos que hacen uso de los -- oxiácidos del cloro (excepto $\text{ClO}_4\text{H}$ )	103
I.5.2.2.- Oxidación directa con ácido per- clórico.	104
I.5.2.3.- Combustión húmeda con ácido sul- fúrico.	105
I.5.2.3.1.- Métodos que utilizan $\text{SO}_4\text{H}_2$ y $\text{NO}_3\text{H}$	106
I.5.2.4.- Utilización de $\text{SO}_4\text{H}_2$ , $\text{ClO}_4\text{H}$ y $\text{NO}_3\text{H}$	108
I.5.2.5.- Métodos que utilizan $\text{H}_2\text{O}_2$	110
I.5.2.5.1.- El reactivo Fenton.	114
I.5.2.5.1.1.- Mecanismo del proceso	115
I.5.2.5.1.2.- Aplicaciones: Destrucción de la materia orgánica	122
I.5.2.6.- Métodos que utilizan $\text{NO}_3\text{H}$ únicamente	123
I.5.2.7.- Otros métodos	124
I.6.- Generalidades sobre métodos de separa- ción.	125
I.6.1.- Separación por medio de complejos orgánicos en disolventes inmiscibles	126
I.6.1.1.- Generalidades sobre formación de quelatos.	129
I.6.1.2.- Complejos de asociación iónica.	131
I.6.1.3.- Separaciones con ditizona. La di- tizona como reactivo en análisis	133
I.6.1.3.1.- Métodos espectrofotométricos con ditizona.	143
I.6.1.4.- Separaciones con 8-hidroxiquinoleína.	157
I.6.1.5.- Separaciones con ditiocarbamato	158
I.6.1.6. Otros reactivos utilizados en extrac- ción.	159

## INDICE

I.6.2.- Separación por medio de cromatografía de cambio iónico	160
I.6.2.1.- Utilización de cambiadores catiónicos.	163
I.6.2.2.- Utilización de cambiadores aniónicos.	164
I.6.2.3.- Otros tipos de cromatografía.	164
I.6.3.- Otros métodos de separación de trazas.	165
 II.- PARTE EXPERIMENTAL.	
II.1.- <i>Material y reactivos utilizados.</i>	168
II.1.1.- Preparación de las soluciones.	174
II.1.2.- Instrumental y material utilizados.	186
II.1.3.- Precauciones generales.	194
II.1.4.- Recepción y almacenamiento de las muestras.	196
II.2.- <i>Técnicas Experimentales.</i>	199
II.2.1.- Métodos de mineralización de CMC-Na.	201
II.3.- <i>Estudio individual de la determinación de los elementos.</i>	208
II.3.1.- Determinación de azufre.	210
II.3.1.1.- Mineralización de las muestras.	213
II.3.1.2.- Separación del azufre.	213
II.3.1.3.- Determinación del azufre.	214
II.3.2.- Determinación de arsénico.	215
II.3.2.1.- Mineralización de las muestras.	222
II.3.2.2.- Separación del arsénico.	223
II.3.2.3.- Determinación del arsénico.	224
II.3.3.- Determinación de mercurio.	227

## INDICE

II.3.3.1.- Mineralización de las muestras.	231
II.3.3.2.- Separación del mercurio.	232
II.3.3.3.- Determinación del mercurio.	232
II.3.4.- Determinación de zinc.	235
II.3.4.1.- Mineralización de las muestras.	243
II.3.4.2.- Separación del zinc.	243
II.3.4.3.- Determinación del zinc.	246
II.3.5.- Determinación de plomo.	250
II.3.5.1.- Mineralización de las muestras.	253
II.3.5.2.- Separación del plomo.	254
II.3.5.3.- Determinación del plomo.	256
II.3.6.- Determinación de cadmio.	261
II.3.6.1.- Mineralización de las muestras.	267
II.3.6.2.- Separación del cadmio.	269
II.3.6.3.- Determinación del cadmio.	270

### III.- RESULTADOS Y DISCUSION.

III.1.- <i>Puesta a punto de los métodos de mineralización,</i>	275
III.1.1.- Método del frasco de oxígeno.	276
III.1.2.- Método de la mezcla sulfonitricoperclórica.	278
III.1.3.- Método del reactivo Fenton.	282
III.1.3.1.- Estudio de las variaciones en la recuperación de zinc por -- A.A.S.	288
III.1.3.2.- Modificaciones al proceso de mineralización.	290
III.1.3.3.- Problemas observados en las determinaciones en blanco.	297
III.1.3.4.- Nuevas modificaciones al procedimiento de ataque.	299

## INDICE

III.2.- Puesta a punto de los métodos individuales de determinación de elementos.	305
III.2.1.- Determinación de azufre.	308
III.2.1.1.- Utilización del Arsenazo III, como indicador.	308
III.2.1.2.- Utilización del Sulfonazo III, como indicador.	309
III.2.1.2.1.- Puesta a punto del método.	309
III.2.1.2.2.- Determinaciones en CMC-Na.	313
III.2.2.- Determinación de arsénico.	317
III.2.2.1.- Determinación por el método yodimétrico.	318
III.2.2.2.- Determinación por el método de Vasak y Sedivec.	320
III.2.2.2.1.- Mineralización de las muestras por medio del frasco de oxígeno.	320
III.2.2.2.1.1.- Espectros de la solución - absorbente y del complejo.	322
III.2.2.2.1.2.- Estudio cinético de la --- reacción.	322
III.2.2.2.1.3.- Trazado de la curva de calibrado.	325
III.2.2.2.1.4.- Puesta a punto del método de combustión.	329
III.2.2.2.1.5.- Determinaciones en CMC-Na.	332
III.2.2.2.2.- Mineralización de las muestras por medio de la mezcla sulfonitrico-perclórica.	334
III.2.2.3.- Determinación por espectrofotometría mediante el método del - azul de molibdeno, de Goryushina y col., con mineralización de las muestras por medio de la mezcla sulfonitricoperclórica.	337

## INDICE

III.2.2.3.1.-Selección de las condiciones óptimas de mineralización.	338
III.2.2.3.2.-Estudio de las condiciones - óptimas en la determinación colorimétrica.	339
III.2.2.3.2.1.-Rendimiento de la extracción	339
III.2.2.3.2.2.-Estudio cinético de la forma ción del heteropoliácido.	341
III.2.2.3.2.3.-Espectros de la solución del complejo y complejante.	345
III.2.2.3.2.4.-Trazado de la curva de traba jo.	347
III.2.2.3.2.5.-Estudio de interferencias.	350
III.2.2.3.2.5.1.-Estudio de la interferencia producida por el ión fosfato.	353
III.2.2.3.3.- Puesta a punto del método.	358
III.2.2.3.4.- Determinaciones en CMC-Na.	361
III.2.2.4.- Determinación por el método cinético de Tarumoto y Freiser.	363
III.2.2.4.1.- Selección del tiempo óptimo de medida.	364
III.2.2.4.2.- Estudio sobre la cinética del sistema.	366
III.2.2.4.3.- Trazado de una curva de trabajo.	366
III.2.2.4.4.- Estudio de reductores.	368
III.2.2.4.5.- Variaciones en el sistema.	372
III.2.2.5.- Resumen de determinaciones.	374
III.2.3.- Determinación de mercurio.	375
III.2.3.1.- Determinación por el método bi- color con ditizona, con minera- lización de las muestras por -- medio de la técnica del frasco de oxígeno.	376

## INDICE

III.2.3.1.1.- Espectros del complejo y la solución complejante.	376
III.2.3.1.2.- Estudio de la estabilidad del ditizonato de mercurio con el tiempo.	378
III.2.3.1.3.- Trazado de la gráfica de <u>cali</u> brado.	379
III.2.3.1.3.- Puesta a punto del método.	379
III.2.3.2.- Determinación por el método bi- color con ditizona con minerali- zación de las muestras por medio de la mezcla sulfonitricopercló- rica.	384
III.2.3.2.1.- Trazado de la gráfica de cali- brado.	385
III.2.3.2.2.- Determinaciones en CMC-Na.	385
III.2.3.3.- Determinación monocolor con ditizona.	390
III.2.3.3.1.- Puesta a punto de los métodos de mineralización.	390
III.2.3.3.2.- Puesta a punto del método de determinación.	394
III.2.3.3.2.1.- Trazado de la curva de cali- brado.	396
III.2.3.3.2.2.- Estudio de interferencias.	399
III.2.3.3.2.2.1.- Estudio de la influencia del ión Fe(III).	400
III.2.3.3.2.2.2.- Estudio de la influencia del ión Ni(II)	402
III.2.3.3.2.2.3.- Estudio de la influencia del ión Cu(II)	403
III.2.3.3.2.2.4.- Estudio de la influencia del ión Pb(II)	405



## INDICE

III.2.3.3.2.2.5.- Estudio de la influencia de los iones Co(II), Cd(II) Bi(III) y Mn(II).	406
III.2.3.3.3.- Determinaciones en CMC-Na.	407
III.2.3.3.3.1.- Muestras mineralizadas con mezcla sulfonitricopercló- rica.	407
III.2.3.3.3.2.- Muestras mineralizadas con el reactivo Fenton.	409
III.2.3.4.- Resumen de determinaciones	411
III.2.4.- Determinación de zinc.	414
III.2.4.1.- Determinación espectrofotométri- ca con ditizona por el método de Marczenko.	414
III.2.4.1.1.- Espectros de la ditizona y del ditizonato de zinc.	415
III.2.4.1.2.- Trazado de la gráfica de cali- brado.	415
III.2.4.2.- Determinación espectrofotométri- ca con ditizona por el método - de Westöö.	420
III.2.4.2.1.- Trazado de la curva de cali- brado.	420
III.2.4.2.2.- Estudio de interferencias.	423
III.2.4.2.2.1.- Influencia del ión Cd(II)	423
III.2.4.2.2.2.- Influencia del ión Fe(II)	424
III.2.4.2.2.3.- Influencia del ión Fe(III)	425
III.2.4.2.2.4.- Influencia del ión Co(II)	426
III.2.4.2.2.5.- Influencia del ión Ni(II)	427
III.2.4.2.2.6.- Influencia del ión Mn(II)	428
III.2.4.2.2.7.- Influencia del ión Pb(II)	429
III.2.4.2.2.8.- Influencia del ión Sn(II)	430
III.2.4.2.2.9.- Influencia de los aniones de ataque.	431

## INDICE

III.2.4.2.3.- Puesta a punto del método.	432
III.2.4.2.4.- Determinaciones en CMC-Na.	434
III.2.4.3.- Determinación por valoración extractiva fotométrica con - ditizona.	436
III.2.4.3.1.- Muestras mineralizadas con mezcla sulfonitricopercló- rica.	436
III.2.4.3.1.1.- Selección de las condicio <u>n</u> es óptimas en la valora- ción de zinc en medio ci- trato, cianuro, tiosulfato.	437
III.2.4.3.1.2.- Estudio de interferencias.	442
III.2.4.3.1.2.1.- Estudio de la interfe <u>re</u> <u>n</u> cia producida por el ión cadmio.	443
III.2.4.3.1.2.2.- Eliminación del cadmio - en las muestras.	444
III.2.4.3.1.3.- Puesta a punto del método.	447
III.2.4.3.1.4.- Determinaciones en CMC-Na.	450
III.2.4.3.2.- Muestras mineralizadas median <u>t</u> e el reactivo Fenton.	452
III.2.4.3.2.1.- Fijación de parámetros expe <u>r</u> imentales.	452
III.2.4.3.2.2.- Estudio de interferencias.	453
III.2.4.3.2.2.1.- Estudio de la interferencia producida por los iones -- Fe(II) y Fe(III).	454
III.2.4.3.2.2.2.- Enmascaramiento del ión - Fe(III).	455
III.2.4.3.2.3.- Puesta a punto del método.	457
III.2.4.3.2.4.- Determinaciones en CMC-Na.	459
III.2.4.4.- Resumen de determinaciones.	462

## INDICE

III.2.5.- Determinación de Plomo.	464
III.2.5.1.- Determinación espectrofotométrica monocolor con ditizona.	464
III.2.5.1.1.- Espectros de la solución complejante y del complejo.	464
III.2.5.1.2.- Estabilidad de la solución de ditizonato de plomo.	465
III.2.5.1.3.- Trazado de la gráfica de calibrado.	467
III.2.5.1.4.- Puesta a punto del método de combustión.	470
III.2.5.1.4.1.- Determinaciones en CMC-Na mineralizada por medio de la técnica del frasco.	473
III.2.5.1.5.- Puesta a punto del método con mineralización por medio de la mezcla sulfonitricoperclórica.	474
III.2.5.1.5.1.- Determinaciones en CMC-Na - mineralizada por medio de la mezcla sulfonitricoperclórica.	476
III.2.5.2.- Determinación espectrofotométrica por el método de reversión de -- Irving y Butler.	478
III.2.5.2.1.- Trazado de la gráfica de calibrado.	479
III.2.5.2.1.1.- Influencia de la cantidad de reactivo.	483
III.2.5.2.1.2.- Influencia de la concentración del reactivo.	486
III.2.5.2.2.- Estudio de interferencias.	490
III.2.5.2.2.1.- Estudio del efecto del ión - Fe(III) sobre el proceso.	490
III.2.5.2.2.2.- Eliminación del efecto <u>inte</u> ferente del Fe(III).	493

## INDICE

III.2.5.2.3.- Determinaciones en CMC-Na.	500
III.2.5.2.3.1.- Mineralización con mezcla sulfonitricoperclórica.	500
III.2.5.2.3.2.- Mineralización con el reac <u>tivo</u> Fenton.	502
III.2.5.3.- <i>Resumen de determinaciones,</i>	505
 III.2.6.- Determinación de Cadmio.	 508
III.2.6.1.- Puesta a punto de los métodos de mineralización.	508
III.2.6.2.- Puesta a punto del procedimien <u>t</u> to de determinación.	510
III.2.6.2.1.- Trazado de la función de cali- brado.	510
III.2.6.2.2.- Influencia del volumen final en las determinaciones.	516
III.2.6.3.- Puesta a punto del procedimien- to de separación del cadmio.	519
III.2.6.4.- Estudio de interferencias.	522
III.2.6.4.1.- Estudio del efecto y separa- ción del ión Hg(II).	523
III.2.6.4.2.- Estudio del efecto y separa- ción del ión Cu(II).	526
III.2.6.4.3.- Eliminación del efecto del Hg(II) con cobre metálico.	527
III.2.6.4.4.- Estudio del efecto de los iones Pb(II), Zn(II) y Bi(III).	529
III.2.6.4.5.- Estudio del efecto y separa- ción del Ni(II).	530
III.2.6.4.6.- Estudio del efecto y separa- ción del Co(II).	531
III.2.6.5.- Determinaciones en CMC-Na.	532
III.2.6.5.1.- Mineralización mediante la mez- cla sulfonitricoperclórica	532

## INDICE

III.2.6.5.2.- Mineralización mediante el reactivo Fenton.	535
III.2.6.6.- Resumen de determinaciones.	537
IV.- RESUMEN.	539
V.- CONCLUSIONES.	564
VI.- BIBLIOGRAFIA.	572

## I.- INTRODUCCION.



### I.1.- OBJETO, JUSTIFICACION Y ANTECEDENTES.

Se dan a conocer, en la presente memoria los datos experimentales y resultados obtenidos en la puesta a punto de diversos métodos de mineralización, separación y determinación cuantitativa y semicuantitativa de algunos elementos metálicos y no metálicos, presentes a nivel de trazas, en muestras industriales de Carboximetilcelulosa Sódica SNIACE S-2000.

En subsiguientes secciones podrá apreciarse la razón de la elección de la carboximetilcelulosa sódica ( CMC-Na ) para un trabajo de este tipo. Estas razones - pueden ser resumidas en dos características fundamentales como son:

- .- su amplísima utilización en la industria alimentaria ( entre otras ), y consecuentemente su incidencia en la dieta humana.
- .\_ el número muy escaso ( y prácticamente nulo en España ) de publicaciones y normativa sobre el producto y concretamente, sobre su posible contenido en elementos tóxicos, que si bien, no forman parte del material, - pueden ser adquiridos por este, como contaminantes, - en las distintas fases del proceso de colección, síntesis, almacenamiento, etc.



Estos dos puntos, han parecido razones con peso suficiente para justificar el presente estudio con el que - se ha pretendido ofrecer, tanto a la industria directamente productora del aditivo alimentario, como a las industrias - ( y particularmente a la industria alimentaria y farmacéuti ca ), mayores consumidoras del producto, métodos sencillos fiables, razonablemente rápidos y económicos de análisis, - de algunos de los elementos que, por su toxicidad, deben -- ser controlados en cualquier producto que haya de ser consumido por el hombre.

Bajo esta perspectiva, se ha prescindido de métodos de análisis que, hoy en día, y cada vez con mayor profusión, son recomendados por diferentes investigadores y -- agrupaciones de metodología químico-analítica ( A.M.C., --- S.A.C., etc. ). Estos métodos que presentan indudables ventajas, en lo que respecta a rapidez y automación y en algunos casos, en cuanto a sensibilidad, son también, indudablemente, mucho mas costosos. En el momento actual, puede a-- firmarse que la práctica totalidad de las industrias que -- poseen laboratorios de análisis ( tanto de materias primas como de productos acabados ) y control de calidad, disponen a su vez, de uno o mas espectrofotómetros o en su defecto, - espectrocolorímetros, siendo esto algo que, de momento no - puede afirmarse respecto de otras técnicas, como son ( p.e.) la fluorescencia de rayos X, la espectrometría gamma y, en menor escala, la espectrofotometría de absorción atómica.

Se ha prescindido, pues, de estas técnicas, por otra parte muy atractivas, y asimismo se ha prescindido de métodos que implicaran la utilización de reactivos mas o - menos extraños, costosos o difícilmente asequibles o de -- métodos sofisticados que implicasen un gran número de operaciones, siempre que esto ha sido posible.

La idea fundamental, pues, al acometer el trabajo y durante las experiencias que se desarrollaron en este sentido y que se describen en la presente memoria, ha sido el de aportar métodos sencillos y rápidos de control de impurezas en carboximetilcelulosa sódica, que puedan ser utilizados por cualquier laboratorio, con medios y personal limitados.

Los elementos elegidos para este estudio fueron: S , As , Hg , Pb , Zn y Cd , por su carácter mas o menos tóxico, como sera discutido posteriormente.

Es evidente que con esto, el tema no queda agotado y que un buen número de otros elementos podría ser investigado, en forma similar. Se ha creído, no obstante, -- que los elementos arriba enunciados, por su mayor incidencia y toxicidad eran, en este momento, de un interés fundamental dejando el camino abierto a posteriores trabajos que se acometerán con otros elementos de interés.

El presente trabajo, realizado en su totalidad en el Departamento de Química Analítica de la Facultad de -- Ciencias de la Universidad Complutense de Madrid, ha supuesto la continuación de experiencias anteriores sobre el mismo material, realizadas por personal de este Departamento(1,2), centradas en primeras determinaciones de tipo cualitativo y cuantitativo de algunos elementos por espectrofotometría de absorción atómica.

Experiencias previas y resultados sobre el mismo problema constituyeron mi propia tesina de licenciatura (3), y posteriormente y de forma paralela, otras ( 4,5,6,7,) han desarrollado diferentes experiencias y estudios, bien por medio de absorción atómica (4,7), como de espectrofotometría (5,6).

Todos estos estudios aportaron valiosos datos y han resultado de una enorme utilidad para el trabajo que se describe en las siguientes páginas.

Con respecto a la presente memoria, ha sido dividida en seis epígrafes fundamentales tal y como refleja el índice.

Es necesario hacer constar que la primera parte ( Introducción ), pretende dar una visión breve al mismo -- tiempo que general, tanto de la muestra manejada y las razones que justificaban la realización del trabajo como de la información que la bibliografía aportaba, para el mas correcto desarrollo de las investigaciones.

Tal y como se ha mencionado anteriormente, se -- decidió la utilización de métodos y reactivos bien conocidos y ha parecido, por tanto, innecesario el efectuar una introducción a esos métodos que no aportaría ningún dato nuevo de interés y acerca de los cuales existen muchos y voluminosos textos que no se trataba de emular, por lo que en la mayoría de -- los casos, los capítulos de introducción son breves y únicamente se ha prestado mas atención a los puntos básicos y -- las técnicas particulares, directamente utilizadas en nuestro caso. Se ha considerado, sin embargo, que la inclusión de estos capítulos podría, en secciones posteriores, eliminar la necesidad de explicaciones y anotaciones marginales -- que no hubieran sino complicado el texto, y diluido las --- ideas fundamentales que en las partes experimentales de esta memoria se han tratado de resaltar.

Se incluye, no obstante, un resumen de estos -- puntos fundamentales y finalmente una amplia bibliografía, -- que en lo posible se ha tratado sea asequible ( citandose -- las fuentes de revisión bibliográfica, cuando no fué posí-- ble consultar las fuentes originales.

## I.2.- GENERALIDADES SOBRE LA CMC-Na Y ANALOGOS.

### I.2.1.- GENERALIDADES SOBRE "GOMAS". PROPIEDADES GENERALES.

La utilización de gomas por la humanidad posee una dilatada historia. Hace 4000 años la "goma arabiga" --- era utilizada en Egipto para la fabricación de pigmentos. - La "goma tragacanto" es mencionada como una droga en el siglo III a.C., (8). Durante siglos las propiedades gelificantes y espesantes de las algas han venido siendo utilizadas en alimentación y medicina, en diversas zonas de Asia, Africa y Europa (9,10,11). En el momento presente las aplicaciones de las gomas son tan extensas que resulta necesaria una clasificación para su correcto estudio.

No obstante, la industria alimentaria es probablemente uno de los mayores consumidores de gomas que, juegan en esta industria un importante papel, basado en sus -- propiedades funcionales que permiten su utilización como, - espesantes ( jarabes, rellenos, salsas, etc. ), gelificantes (pudines, postres, etc.), suspensionantes ( batidos, -- chocolateados, etc.), emulsificantes ( aderezos para ensaladas, etc.), estabilizantes ( cerveza, mayonesas, etc. ),--- agentes formadores de películas ( tripa de embutidos, recubrimientos protectores, etc.) y otros muchos usos.

Según Sanders (12), en 1966, el orden aproximado de utilización de estas sustancias en la industria alimentaria era: goma arabiga, goma guar, CMC, gelatina, carragenato, goma de algarrobo, agar y metilcelulosa. Un dato que puede dar una idea de la importancia de estas sustancias, puede -- constituirlo el hecho de que en 1965 en Estados Unidos fueron

utilizadas 105 millones de libras de estabilizadores y de espesantes , en productos alimenticios.

Una goma es definida tecnicamente como : " un material soluble ( o dispersable ) en agua caliente o fría proporcionando como resultado, soluciones ( o dispersiones) viscosas ".

Según esta definición el término "goma", además de los polisacaridos vegetales, tales como los exudados de arboles, extractos de algas, pectina y almidón, incluyen -- proteínas, tales como gelatina y caseína, derivados químicos de la celulosa y almidón ( tales como metilcelulosa y -- dextranos ), y productos químicos totalmente sintéticos, -- tales como PVP y polimeros de óxido de etileno.

Todos estos materiales son normalmente clasificados (13), en tres grandes grupos:

- .- Gomas naturales. Son aquellas que se encuentran en la -- naturaleza, tales como la goma arabiga y los --- alginatos.
- .- Gomas modificadas o gomas semisintéticas. Son derivados químicos de productos naturales como la celulosa o almidón.
- .- Gomas sintéticas. Son productos químicos totalmente sin -- tetizados como el PVP.

En la Tabla I, se ofrecen algunas de las gomas mas comunmente utilizadas, clasificadas según el esquema -- que se acaba de mencionar. De los materilaes reunidos en -- esta Tabla, unicamente unos doce son utilizados de forma -- extensiva en la industria alimentaria, pues la mayoría de -

TABLA I  
Clasificación de las " gomas " (13)

Gomas Naturales	Gomas Semisintéticas	Gomas Sintéticas
<u>Exudados y Extractos de arboles</u>		
Arabiga	Carboximetilcelulosa	Poliivinilpirrolidina (PVP)
Tragacanto	Metilcelulosa	Poliivinilalcohol
Karaya	Hidroxipropilmetilcelulosa	Polímero carboxivinílico
Alerce	Hidroxipropilcelulosa	
Ghatti	Hidroxietilcelulosa	<u>Polímeros acrílicos</u>
	Etilhidroxietilcelulosa	
<u>Semillas o raíces</u>		
Algarrobo	<u>Derivados de almidón</u>	Acido poliacrílico
Guar	Carboximetilalmidón	Poliacrilamida
Psyllium	Hidroxietilalmidón	<u>Polímeros de óxido de etileno</u>
Membrillo	Hidroxipropilalmidón	
<u>Extractos de algas</u>		
Agar	<u>Gomas de fermentación microbiana</u>	
Alginato	Dextrano	
Carragenato	Polisacarido B-1459 (Kelzan)	
Furcellaran	<u>Otras</u>	
<u>Otras</u>		
Pectina	Pectina metoxilada	
Gelatina (Proteínas)	Alginato de propilenglicol	
Almidón	Alginato de trietanolamina	
	Carboximetil goma algarrobo	
	Carboximetil goma guar	

los materiales sintéticos y semisintéticos no son apropiados para su uso en alimentos o lo son en muy limitada extensión.

Las excepciones en estos grupos las constituyen la CMC, metilcelulosa, pectina metoxilada y el alginato de propilenglicol.

La mayoría de estos materiales son polisacáridos aniónicos o neutros, a menudo asociados con cationes metálicos como, calcio, potasio o magnesio. Existen relaciones estructurales entre muchos de estos materiales. En la celulosa y sus derivados, las unidades de glucosa en configuración beta, están unidas en posición 1-4. En el almidón las unidades de glucosa están en configuración alfa, con uniones primarias en posición 1-4 y algunas en posición 1-6, etc. Estas relaciones han sido ampliamente estudiadas por Smith y ---- Montgomery (11).

Tal y como ya se ha citado, diversas propiedades físicas caracterizan este tipo de materiales, entre las que pueden ser consideradas:

a/ Dispersabilidad.

Uno de los problemas mas comunes que surgen en la utilización de gomas es el que, debido a la formación de soluciones altamente viscosas por hidratación rápida de las partículas de la goma, resulta difícil conseguir dispersiones de partículas finas. Si no se toman precauciones, las gomas toman agua para formar grumos o masas gelatinosas que mantienen la humedad en su exterior pero que permanecen secas en el centro y que son, por lo general, muy difíciles de romper y disolver. La solución normal a este problema viene dada, generalmente, por la técnica de disolución que debe ajustar-

se a unas normas precisas (13), aunque la adición de alcoholes, acetona, azúcar líquida y glicerina, pueden ser utilizados con estos mismos fines. Pittet (14), en su discusión sobre la disolución de polisacáridos que forman soluciones viscosas menciona la agitación, tamaño de partícula, premezcla con un sólido inerte, utilización de un líquido acuomiscible inerte y ajustes de pH, como técnicas que pueden ser utilizadas a fin de conseguir soluciones homogéneas, libres de grumos.

b/ Solubilidad.

Las gomas, normalmente utilizadas como aditivos alimentarios tienen una solubilidad muy limitada en alcohol y otros disolventes orgánicos. Por definición son todas solubles en agua aunque, el grado en el que lo son y la temperatura a la que se logra la máxima solubilidad varía de unos a otros. La mayoría de estos productos es utilizada en soluciones al 1-2% y difícilmente son alcanzadas concentraciones superiores al 5%, excepto en la goma arábiga y la goma de alerce, que son solubles hasta el 50%, aproximadamente, y los derivados de la celulosa, en menor extensión. Algunas como la arábiga, alerce, guar, carboximetilcelulosa y metilcelulosa son completamente solubles (o casi completamente) en agua fría. Otras como la de algarrobo y la tragacanto son solubles ligeramente en agua fría pero requieren calefacción para lograr una hidratación máxima. Otras, por el contrario como el agar son insolubles en agua fría y mas solubles en agua a ebullición. Finalmente, la metilcelulosa que es soluble en agua fría, no lo es en agua caliente.

c/ Viscosidad.

Aparte de la solubilidad en agua, la producción de soluciones o dispersiones acuosas viscosas es otro atributo



to propio de las gomas. En este caso, también, el grado de viscosidad de las diferentes disoluciones, varía ampliamente, en función de la sustancia disuelta. De igual forma varía ampliamente el tiempo necesario para obtener la máxima viscosidad en cada caso. Así son necesarias concentraciones del 10-20% para la obtención de soluciones viscosas de goma arabiga, mientras soluciones al 1% de goma tragacanto son altamente viscosas. De igual forma la CMC adquiere su máxima viscosidad en un tiempo relativamente corto mientras la goma tragacanto requiere mucho tiempo y calefacción para -- lograr esta condición.

En general, la viscosidad de una solución de -- goma depende, aparte del tipo de goma propiamente dicho, de la temperatura, concentración, grado de polimerización de -- la goma y de las otras sustancias existentes en la disolu-- ción.

#### d/ Gelatinización.

Solo algunas de las gomas tienen la propiedad de formar geles ( algunas, como la tragacanto forman pastas pesadas que son llamadas a veces, geles, pero no lo son autenticamente ). En algunos casos la formación de geles es posible por adición de determinados iones, como por ejemplo, la CMC que los forma cuando es tratada por iones aluminio, aunque aún estos casos, no han tenido aplicaciones importantes a productos alimentarios. El punto fundamental en este sentido es el que las condiciones en las que estos materiales forman geles y el tipo de geles formados son suficientemente -- diferentes para que los materiales no puedan ser sustituidos indiscriminadamente unos por otros.

#### e/ Emulsificación, Estabilización y Suspensión.

Las gomas han sido utilizadas como emulsificantes, estabilizadores de emulsiones y agentes suspensores ---

desde antiguas épocas. Todas estas propiedades están relacionadas con la viscosidad. Las gomas son únicamente efectivas en emulsiones tipo aceite-en-agua y la concentración -- debe ser alta para conseguir un efecto marcadamente espesante en la fase acuosa. Pueden ser utilizados como emulsificantes primarios o auxiliares o como estabilizantes de emulsiones.

La capacidad de las gomas como agentes suspensorios o coloides protectores, que suele ser medida mediante el número de Zsigmondy o el "valor protectivo" (PV) (15), -- es una propiedad muy utilizada, asimismo, en la tecnología alimentaria.

f/ Estabilidad de las soluciones.

La estabilidad de las soluciones de gomas depende en gran manera del pH y la presencia de electrolitos y -- otros materiales. Por otra parte, todas las gomas son susceptibles de degradación por bacterias y se hace necesario el -- uso de preservativos, si se pretende una larga estabilidad -- funcional ( al ácido benzoico, sórbico y algunas sales de -- estos ácidos son utilizadas en este sentido ) (16).

Estas son, con caracter muy breve, las principales características y propiedades del amplio grupo de sustancias clasificadas bajo la definición de gomas dada en la -- pagina 7. Dentro de este amplio contexto y como es lógico, -- cada material presenta sus propias características que lo -- hacen mas idoneo para unas u otras aplicaciones.

En las siguientes secciones, la discusión se -- centrará en el subgrupo de los derivados celulósicos y concretamente en el caso de la carboximetilcelulosa (CMC), no

mencionando otros derivados u otras gomas excepto con fines exclusivamente comparativos.

### I.2.2.- "GOMAS" DERIVADAS DE LA CELULOSA.

La celulosa es el mayor componente, junto con la lignina de todos los vegetales y especialmente los leñosos. La llamada fracción celulósica de la madera está formada por tres tipos de celulosa, la alfa-celulosa ( o celulosa noble ) y las beta y gamma-celulosa, que constituyen la hemicelulosa. Todas ellas son polisacáridos analogos --- pero con diferencias sustanciales.

La alfa-celulosa ( celulosa propiamente dicha ), es un polisacárido de formula  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , en el que "n", varía entre 1000 y 5000. Las unidades fundamentales de su estructura son grupos piránicos derivados de la glucosa --- ( anhidrídos de beta-glucosa ), unidos entre sí, con variaciones alternativas por enlaces 1-4 beta-glucósidos, con formación de restos celobiosos. La alfa-celulosa es la fibra -- resistente de la madera por ser la de mayor longitud molecular. La beta-celulosa es analoga en su constitución a la celulosa noble, diferenciandose de ella en que tiene una estructura muy degradada y sus fibras son mas cortas y desordenadas, lo que determina su mayor solubilidad.

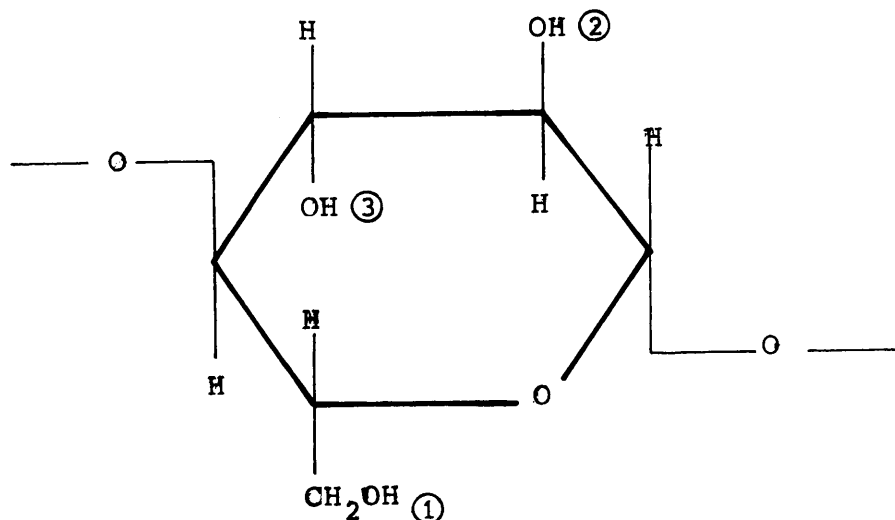
La gamma-celulosa es una pentosana, constituida por restos de beta-xilanopiranosos y con estructura analoga a la celulosa propiamente dicha, pero con un -H, en vez -- del grupo  $-CH_2OH$ . Su grado de polimerización es muy inferior al de la alfa-celulosa con un valor de  $n = 150$ , lo que hace que no forme fibras y que sea soluble en agua caliente e hidrolizable por los ácidos diluídos.

La celulosa ha venido siendo utilizada industrialmente en tres formas diferentes:

- .- Por su estructura fibrosa, aglomerandola para formar -- láminas.
- .- Por sus productos de degradación hidrolítica, constituidos por azucares de distintos tipos, aprovechables como tales o susceptibles de transformación en alcoholes, -- ácidos, etc.
- .- Por su naturaleza química, aprovechando la reactividad -- de sus grupos funcionales -OH, especialmente las reacciones de esterificación y eterificación, para dar directamente los productos de interes industrial ( caso de los éteres celulósicos y la nitrocelulosa ), o como paso -- intermedio para otras transformaciones ( fibras artificiales, plasticos, etc.).

En este último caso, la utilización es debida -- en gran parte a la macromolecularidad de la celulosa por lo que en estos casos la celulosa " util ", es la alfa-celulosa cuya procedencia no es significativa, pudiendose utilizar -- directamente algodón ( practicamente 100 % de alfa-celulosa ) o pastas químicas de elevada pureza ( procedentes de los -- métodos al bisulfito, nítrico-oxidantes, etc.).

La eterificación de los grupos -OH , celulósicos sigue el orden:



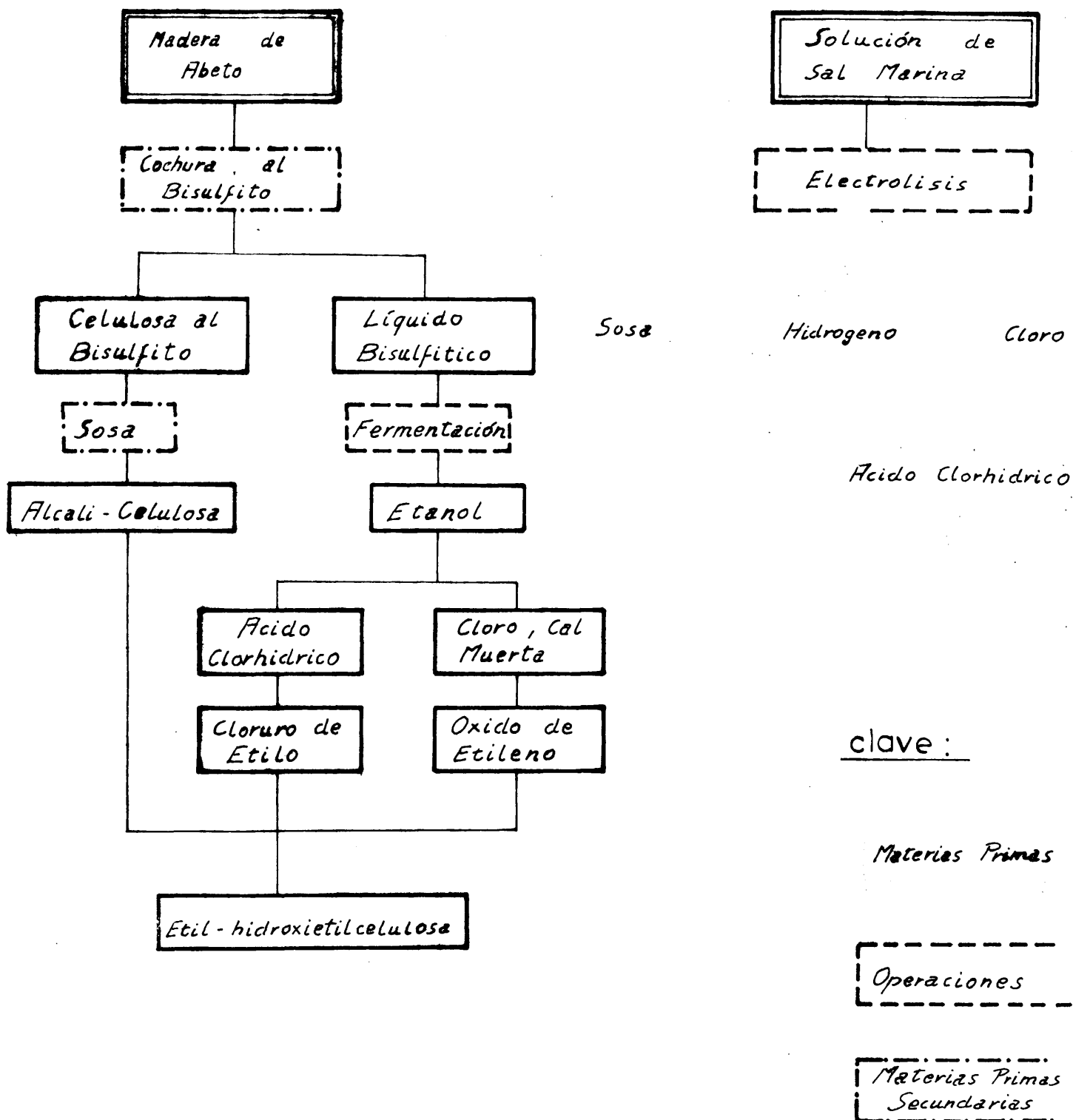
Y se consigue industrialmente por mercerización con disolución al 40 % de sosa, primero, y posterior calefacción para controlar el grado de polimerización deseado para el producto ( maduración ). Después se hace reaccionar la alcalicelulosa con diferentes haluros para obtener los diversos tipos de éteres.

Estos éteres pueden ser agrupados según su carácter o no iónico. Los éteres "iónicos", con carácter de ácidos o sales carboxílicas ( como la CMC-Na ) y los "no iónicos" con carácter de alcoholes o éteres alcoholes ( como la metilcelulosa, etilcelulosa, hidroxietilcelulosa, metilhidroxietilcelulosa, etilhidroxietilcelulosa, metiletilcelulosa, etc.).

Un ejemplo típico del proceso de síntesis de estos éteres es el que se da en la Figura 1, correspondiente al esquema de fabricación de la etilhidroxietilcelulosa.

FIGURA 1

Esqema de fabricación de Etil-  
-hidroxietilcelulosa (17)



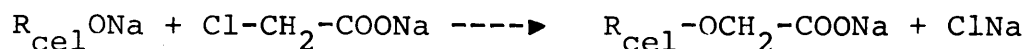
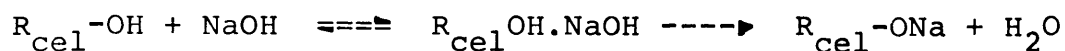
### I.2.3.- CARBOXIMETILCELULOSA.

Uno de estos éteres celulósicos acuosolubles es. la carboximetilcelulosa ( CMC, o goma de celulosa ).

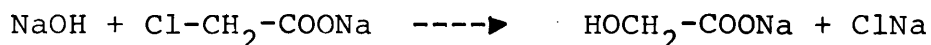
El producto fué inicialmente desarrollado en -- Alemania durante la Primera Guerra Mundial, como un sustituto de la gelatina, pero debido a sus dificultades técnicas y a los altos costos de fabricación, su desarrollo a escala comercial no tuvo lugar hasta la Segunda Guerra Mundial, -- cuando la -excased de gomas acuosolubles en Alemánia, pro--porcionó un incentivo suficiente para su manufactura en gran escala. En Estados Unidos el desarrollo de la CMC, fue ins--pirado por el descubrimiento de su efecto exaltante de la -acción de los detergentes, habiendo sido, posteriormente, -su uso extendido a numerosas aplicaciones en otros muy di--versos países y entre ellos España.

#### I.2.3.1.- FABRICACION Y ESTRUCTURA.

La CMC es manufacturada mediante una reacción -relativamente simple, tratando la celulosa procedente de -- fibras de algodón o pulpa de madera ( y esta segunda mate--ria prima es la normalmente utilizada por su menor costo ), con solución de sosa y la alcalicelulosa obtenida, se hace reaccionar con monocloroacetato sódico o ácido monocloro---acético, según el esquema:



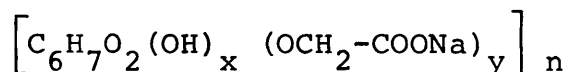
produciendose simultaneamente la hidrólisis del ácido monocloroacético a ácido glicólico



Al proceder a la eterificación se obtiene un -- producto crudo que contiene numerosos subproductos y especialmente cloruro sódico. Para determinadas aplicaciones -- es posible la utilización directa de este producto en bruto pero para la mayoría de estas es necesario eliminar de forma casi completa las sales, para lo que se utilizan lavados generalmente, con alcoholes ( puesto que la CMC es soluble en agua, con un considerable hinchamiento, etc., no es posible eliminar el cloruro y el glicolato por lavado con agua ), como etanol o metanol diluidos.

La posibilidad de su obtención en estado de --- gran pureza y la viscosidad de sus disoluciones diluidas -- son probablemente las mayores ventajas que la CMC presenta sobre otras gomas de origen natural (18). Sus disoluciones presentan reacción neutra y no posee olor ni sabor apreciables, siendo su aspecto el de un polvo ( a veces, fibras o terrones ), higroscópico de color blanco o debilmente amarillento.

La formula de la CMC es:





donde:

x = varía entre 2.0 y 2.8

y = es el grado de sustitución que varía de 1.0 a 0.2, -  
de tal manera que la suma ( x + y ) tiene siempre un -  
valor constante e igual a 3.0

n = es el número de unidades estructurales que conforman -  
el polímero de manera que asignando a su unidad estructural  
el peso molecular de 242.16, la macromolecula tiene  
un peso comprendido entre 21000 para n = 100 y 500000  
para n = 2000.

La reacción de síntesis puede ( y de hecho lo es, en función de la aplicación pretendida para el producto final) ser controlada a fin de lograr un grado de sustitución (y), -- grado de polimerización (D.P.) y uniformidad de sustitución -- deseadas, que en definitiva, habrán de determinar las carac-- terísticas ( y aplicaciones ) del producto final obtenido.

En teoría, puede ser posible un grado de sustitución de 3, puesto que cada unidad de glucosa anhidra contiene tres grupos hidroxílos sustituibles ( en el orden indicado en la página 15 ). No obstante, la mejor solubilidad y - propiedades físicas generales se presentan en materiales con mucho menor grado de sustitución y los productos comerciales oscilan generalmente entre valores de (y) en el rango 0.4 - - 1.2 , mientras que los materiales de uso en la industria alimentaria están restringidos a un valor máximo de 0.9 para su grado de sustitución. Variando estos valores de grado de sustitución, grado de polimerización y uniformidad de la -- sustitución, se producen materiales que poseen una amplia - variedad de propiedades en disolución. Además son producidos comercialmente materiales con diversos tamaños de partícula, tipos y densidades (19,20,21).

#### I.2.3.2.- PROPIEDADES.

Tal y como se ha mencionado anteriormente, la solubilidad en agua y las propiedades de las correspondientes disoluciones de CMC dependen fundamentalmente de su grado de sustitución, grado de polimerización y la uniformidad de la sustitución de los grupos carboximetilo en el polímero (22,-23).

Al ir aumentando el grado de sustitución se pasa de la solubilidad en alcali a la solubilidad en agua. -- Así el cambio del grado de sustitución de 0.1 a 0.3 supone un cambio de solubilidad en NaOH 6% desde una temperatura de -10°C a temperatura ambiente y cuando el grado de sustitución llega a ser 0.4 la CMC se disuelve de forma total en agua, siendo el material mas comunmente utilizado el correspondiente a un grado de sustitución de 0.65 - 0.85 . Mayores valores del grado de sustitución no suelen ser convenientes y en ningún caso ( a diferencia de los éteres celulósicos no iónicos ), puede obtenerse solubilidad en disolventes orgá--nicos dado el caracter hidrófilo del grupo carboximetilo --- sustituyente.

El grado de polimerización, tiene una influencia mucho menos marcada sobre la solubilidad que el grado de --- sustitución pero, en principio, una disminución en la longitud de la molecula supone un aumento en la solubilidad y una disminución de su reaccionabilidad frente a las sales. Afec--ta por el contrario, de forma considerable, la viscosidad -- de las disoluciones que aumenta, con este, de forma aproximadamente directamente proporcional.

La uniformidad de la sustitución determina las propiedades tixotrópicas de las soluciones, de tal manera

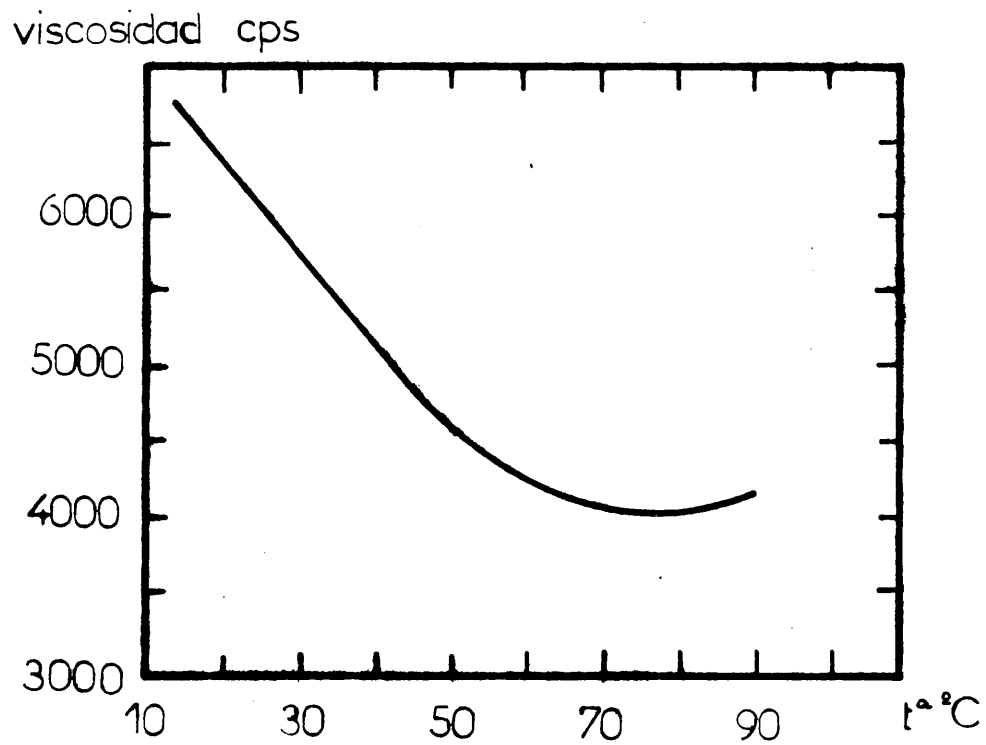
que cuanto mayor es la uniformidad de sustitución la disolución resulta mas uniforme y menos tixotrópica.

La CMC de grado alimentario es soluble en agua fría y caliente. La viscosidad de las disoluciones, dependiendo del tipo de CMC, oscila para disoluciones al 2% aproximadamente, entre 10 y 50000 cps. La viscosidad varía considerablemente con la temperatura tal y como puede apreciarse en la Figura 2, disminuyendo al aumentar esta última variable hasta un cierto valor en el que se estabiliza; esta variación tiene caracter reversible recuperando sus características primitivas la solución al enfriarse.

El pH es otra variable que influye de manera notable en la viscosidad de las disoluciones tal y como puede apreciarse en la Figura 3. La viscosidad se reduce por debajo de  $\text{pH} = 5$  y para valores superiores a  $\text{pH} = 10$ . Para valores de pH inferiores a 2.0 las soluciones se inestabilizan y la carboximetilcelulosa precipita en forma ácida. La estabilidad es buena en el margen de  $\text{pH} = 5 - 10$ , alcanzandose la mayor viscosidad en el intervalo de  $\text{pH} = 7 - 9$ .

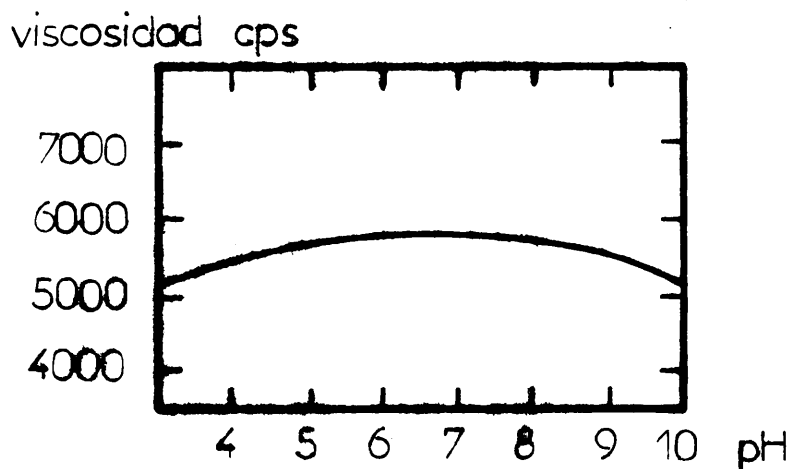
La tensión superficial es, por otra parte, una propiedad que diferencia notablemente a la CMC de los éteres celulósicos no iónicos. En el primer caso apenas se produce disminución de la tensión superficial en las disoluciones mientras que los éteres no iónicos se comportan como agentes humectantes. Esta diferencia queda claramente de manifiesto en las Figuras 4 y 5, en la primera de las cuales, se muestra la variación de tensión superficial de soluciones acuosas de distintos tipos de etilhidroxietilcelulosa ( curvas A,B y C ) y de CMC ( curva D ), a una temperatura de  $20^{\circ}\text{C}$ . La Figura 5 muestra las influencias respectivas de la CMC y la metiletílcélulosa sobre la tensión interfacial del sistema agua: aceite de parafina.

**FIGURA 2**



Variación de la viscosidad con la temperatura en soluciones de CMC-Na (17)

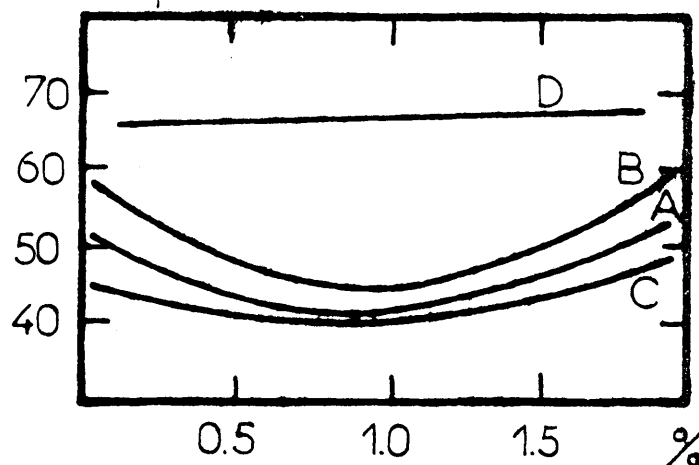
**FIGURA 3**



Variación de la viscosidad con el pH en soluciones de CMC-Na (17)

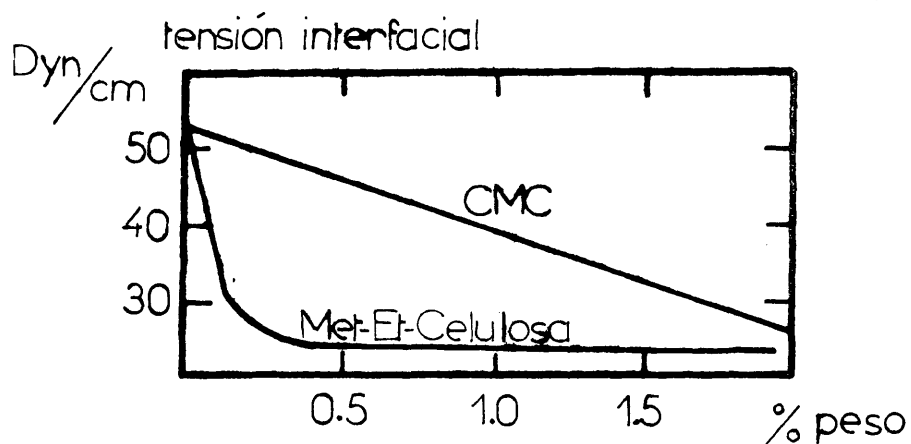
**FIGURA 4**

tensión superficial



Variación de la tensión superficial en función de la concentración (curvas A, B y C, diferentes tipos de etilhidroxietilcelulosa, curva D CMC) (17)

**FIGURA 5**



Influencia de la CMC y la Metiletilcelulosa sobre la tensión interfacial del sistema agua:aceite de parafina (17)

Tanto los éteres celulósicos no iónicos, como - la CMC manifiestan una notable actividad como tensioactivos que se traduce en una tendencia pronunciada a la formación de espumas, lo que puede ser, dependiendo de las circunstan- cias, una ventaja o un inconveniente.

La CMC es compatible con la mayor parte de las demás gomas acuosolubles ( y como se verá se utilizan mez-- clas de ellas ) y no resulta afectada, por lo general, por la presencia de los cationes monovalentes y algunos divalentes con los que forma sales solubles y con algunos metales pesados y cationes trivalentes, tales como Al(III) o Fe(III) forma sales insolubles o geles. Según los resultados de algunos experimentos (17), la adición de sales alcalinas produce tanto aumentos, como disminuciones en la viscosidad -- de las disoluciones ( estas características la diferencian de los éteres no iónicos que no forman sales con los cationes añadidos, pero que son floculados cuando la concentra-- ción de sales excede un valor límite).

En estado seco, se conserva ilimitadamente y en solución acuosa es bastante estable a las influencias químicas o bacterianas, a la acción de ácidos y bases libres y - a las variaciones de temperatura.

Exhibe, además, un excelente poder emulsionante y estabilizante para emulsiones tipo aceite-en-agua. La CMC de diversas viscosidades permite obtener, según las exigencias, emulsiones mas o menos fluidas sustituyendo con ventaja a otros emulsionantes ( goma tragacanto, goma arabiga, -- -etc.), mas clasicamente utilizados, en multiples aplicaciones que serán posteriormente discutidas.

La CMC ( al igual que los éteres celulósicos no iónicos ) tiene la propiedad de formar, mediante secado de - sus disoluciones, películas duras y flexibles, transparentes

y bastante resistentes a los aceites y la mayoría de los --  
disolventes orgánicos, (17,19,20,21,24,25,26,27,28,29,30).

Desde el punto de vista de la alimentación humana, la celulosa no es atacada por los fermentos en el tracto digestivo pero los microorganismos existentes en el intestino grueso, son capaces de desdoblar la celulosa (31) y en general, la CMC se considera inofensiva para el organismo humano y animal aunque según los resultados de Kiriyama y --  
col. (32) los niveles de colesterol en plasma e higados de ratas sometidas a estudio con el producto son inferiores a lo normal.

#### I.2.3.3.- APLICACIONES.

La CMC ha sido aplicada en diversas industrias en las que se hace uso de alguna o varias propiedades, anteriormente citadas. Su utilización abarca los campos mas --  
dispares; ha sido así utilizada en U.S. y Fancia como aditivo y estabilizador en los lodos de perforación en la apertura de pozos de petroleo, con el fin de aumentar la viscosidad y estabilidad de estos lodos (18).

En la industria textil, ha sido utilizado como producto para el encolado y apresto de urdimbres, particularmente en Suecia.

La industria de detergentes ha hecho también --  
uso de la CMC como aditivo que mejora el comportamiento del detergente frente a aguas duras.

La CMC es ingrediente de algunos insecticidas y fungicidas con misiones de espesador, emulsificador y estabilizador en el líquido, cuando este está como solución o dispersión acuosa. Una vez vaporizado, el éter celulósico forma una delgada película sobre las hojas, que permite aumentar la eficiencia del veneno para los insectos o los hongos.

La industria farmacéutica y cosmética es asimismo un importante consumidor de CMC, utilizándose para cremas, balsamos, ungüentos, emulsiones, comprimidos, etc. La CMC para estos usos requiere una mayor pureza y en España es asequible bajo la denominación SNUGEL (33) (diversos preparados susceptibles de ser ofrecidos en tabletas, como la aspirina, tanato de albúmina, antipirina, veronal sódico, fenacetina con codeína, etc., utilizan la CMC). Esta variedad de la CMC es un buen aglutinante y se desintegra fácilmente, permitiendo que el principio activo de la tableta quede rápidamente en condiciones de ser asimilado.

Con todo, las aplicaciones mayoritarias de la CMC han sido llevadas a cabo en la industria alimentaria, como estabilizador para helados, sorbetes y otros productos helados, como inhibidor del crecimiento de los cristales de hielo: en alcorzas, merengues, jaleas, rellenos de tartas y pudines para prevenir la sinéresis; en pastelería como medio de aumentar el volumen de los preparados y retener la humedad; en aderezos como emulsificante y coloide protector, etc.

Puesto que es en industria alimentaria donde mayores aplicaciones ha encontrado la CMC, nos detendremos brevemente en algunas de estas aplicaciones (13).



a/ Postres gelificados al agua.- Para este tipo de productos se suele utilizar fundamentalmente la gelatina aunque recientemente ( y particularmente en países donde la refrigeración no es común ), la utilización de extractos de algas y CMC viene siendo normal debido a su capacidad de gelificar sin necesidad de refrigeración, y a que no sufren descomposición ni variación de textura en la congelación y deshielo.

Se ha patentado así (34), una mezcla seca para la preparación de geles comestibles que no se deteriora en la congelación y deshielo. Esta mezcla está compuesta esencialmente de alginato soluble, CMC-Na, una sal cuyos cationes forman una sal insoluble en agua con ácido algínico y un sacárido.

b/ Productos lacteos.- Productos lacteos y derivados hacen uso extensivo de la mayoría de las gomas ( tanto naturales como semisintéticas), para la producción industrial de helados, sorbetes, queso, derivados lacteos etc.

b<sub>1</sub>/Helados.- Las funciones y aplicación de estabilizadores en helados a base de leche ha sido extensamente descrita por la bibliografía ( 35,36,37,38,39 ), en la que se asignan a estos compuestos las siguientes funciones básicas:

- 1) regular la formación y crecimiento de los cristales de hielo durante la congelación, almacenamiento, etc., evitando el crecimiento de granos cristalinos de gran longitud.
- 2) evitar la separación o distribución irregular de grasas y otros sólidos.
- 3) proporcionar cuerpo, tersura y uniformidad.

#### 4) evitar la fusión.

El papel primario de un estabilizador es fijar el agua libre a la mezcla, como agua de hidratación o fijarla en una estructura de gel. Las gomas tienen la propiedad ( ya mencionada anteriormente ) de que en pequeñas proporciones en la mezcla, absorben y retienen grandes cantidades de agua que las hacen efectivas para producir buen cuerpo, textura uniforme, fusión lenta y resistencia a variaciones térmicas bruscas en los productos resultantes.

Según Potter y Williams (35), los factores a considerar en la correcta elección de un estabilizador, son:

- .- facilidad de incorporación a la mezcla.
- .- efecto producido sobre la viscosidad y batido de la mezcla.
- .- tipo de textura producido en el helado.
- .- efecto sobre las características de fundido.
- .- efectividad para retardar el crecimiento de los cristales de hielo.
- .- cantidad requerida para producir la estabilización.
- .- costo.

Practicamente todas las gomas han sido utilizadas para la estabilización de helados en un tiempo u otro y hoy en día se utilizan mezclas variadas con estos mismos fines, pues los resultados obtenidos por mezclas de gomas han sido mucho mejores que para cada una de ellas de forma aislada.

La utilización de la CMC como estabilizador en helados fue puesta en práctica, primeramente, durante --

la II Guerra Mundial, en situación en la que los estabilizadores utilizados tradicionalmente eran difícilmente --asequibles (40), encontrándose que la CMC era un estabilizador eficiente en concentraciones del orden 0.15-0.27% ( en la mezcla ), proporcionando buen cuerpo textura masticable y que realtaba las propiedades de batido de la -mezcla.

La CMC resulta mas efectiva, utilizada con uno o mas estabilizadores en mezcla, tales como goma de algarrobo o carragenato, ya que la CMC causa la separación de suero cuando es utilizada aisladamente, separación --ésta, que resulta facilmente eliminada por incorporación de coloides protectores ( carragenato p.e. ) en menores proporciones (41,42). Una combinación de 12 partes de -CMC y una parte de carragenato ha sido recomendada (43), con estos fines.

Las mezclas de CMC mas comunmente utilizadas, -como estabilizador, son: CMC-carragenato, CMC-gelatína, CMC-carragenato-gelatína, y CMC-carragenato-goma de alga rrobo (44). Una mezcla de CMC-carragenato al 0.35 % ha sido recomendada (45), para un helado típico mezcla, con<sup>u</sup>teniendo 10.2 % de grasa de leche, 12 % de suero, 13 % -de sacarosa y 0.15 % de emulsificante tipo monodiglicé<sup>u</sup>ri do.

Debido a la solubilidad de la CMC en agua fría, ésta es particularmente util en los modernos métodos de proceso continuo " alta-temperatura-corto-tiempo" (36,-37).

Tal y como se ha dicho, todas las gomas ( o su mayoría ) han sido utilizadas como estabilizadores en -helados, sin embargo, y por razones de precio y funcionalidad han sido reemplazadas por alginatos, CMC, carra

genato, guar y goma de algarrobo, que son, actualmente, - las utilizadas de forma general en este sentido.

b<sub>2</sub>/Polos y Sorbetes.- Los polos son sistemas relativamente simples, constituidos por azucar, ácido, sabor y color y alternativamente zumos naturales de frutas helados. Los sorbetes son productos similares pero que contienen sólidos lacteos. En éste tipo de productos las funciones del estabilizador son similares a las descritas para los helados, pero en polos y sorbetes se presenta un problema que no es comun a los helados. Durante la congelación el agua tiende a cristalizar primeramente en el exterior, dejando en el interior una solución cada vez mas concentrada en los otros ingredientes. Por otra parte al calentar el color y aromas tienden a migrar hacia las superficies exteriores que son primeramente fundidas. La función del estabilizador debe ser, pues, además, la de --- proveer una distribución uniforme del color y aromas durante la congelación y calentamiento y al mismo tiempo -- prevenir el crecimiento de cristales de hielo (38).

Entre otros la CMC ha sido utilizada como estabilizador para productos helados aromatizados, mostrando una gran eficacia con estos fines en concentraciones del 0.1 - 0.2 % (46,47).

b<sub>3</sub>/Productos lacteos.- El carragenato tiene la propiedad de impedir la aglomeración de las particulas de caseína en la leche. Esta propiedad, aún no bien explicada, es muy util para la suspensión de cacao y otros materiales aromáticos insolubles en leche.

En batidos de leche en polvo de este tipo, --- el carragenato ha sido utilizado en combinación con CMC, para proporcionar un producto final con espuma esta

ble, cuerpo y buen paladar (27,48).

c/ Bebidas.

c<sub>1</sub>/Cerveza.- La CMC ha sido utilizada en la industria de --  
cervecería como formador de espumas altamente estables, -  
controlador del tamaño de burbujas etc., (49).

La CMC ha sido aplicada como agente suspensor -  
en zumos de frutas, refrescos, nectares y refrescos con -  
pulpa de fruta, etc., (48,50).

d/ Confitería.- Hoy en día las gomas son algo menos utili-  
zadas en confitería que en el pasado en el que, en cier-  
to momento, caramelos, jaleas, bombones de merengue blan-  
dos, etc., eran normalmente hechos con agar y las "pasti-  
llas de goma" eran preparadas exclusivamente con goma a-  
rabiga (9,51). Las funciones de una goma en confitería,  
aparte de la formación de geles o jaleas, es la de retar-  
dar o impedir la cristalización del azúcar y emulsionar  
las grasas, distribuyéndolas uniformemente en el produc-  
to final.

El uso de la CMC como controlador del crecimien-  
to de los cristales de sacarosa en confitería ha sido --  
investigado por diversos autores (52,53,54), habiéndose  
mostrado mas efectiva que el jarabe de maíz o el azúcar  
invertida, en los sistemas modelo. Asimismo la CMC de -  
baja viscosidad prolonga la vida de los dulces hechos --  
totalmente de sacarosa y dulces conteniendo un 3% de ja-  
rabe de maíz (54), ( para dulces con mayor contenido en  
jarabe de maíz ( 20 % ) o jarabe invertido ( 10 % ), -  
los efectos son bastante menos notorios). Smith (55),-

Alikonis (56), han publicado excelentes trabajos de revisión sobre el tema.

e/ Productos de panadería.- Casi todas las gomas naturales son utilizadas ( y en ocasiones con diversos usos ), en la industria de panadería como modificadores de pastas, estabilizadores de rellenos, alcorzas, etc., y a menudo la función de la goma es impedir la cristalización del - azucar, retardar la sinéresis, contribuir a las propiedades gelificantes o espesantes, proporcionar "cuerpo" o - resaltar barnices superficiales.

e<sub>1</sub>/Alcorzas y Vidriados.- La presencia de alcorzas y barnices vidriados contribuye grandemente a la aceptación y consumo de productos panificados. Las alcorzas y barnices en pasteles, bollos y otros productos panificados dulces, consisten, basicamente, en azucar, agua y otros ingredientes como agentes de batido, aromas, concentrados sólidos lacteos y estabilizadores, cuya naturaleza varía en función del tipo y utilización de la alcorza.

Las alcorzas son clasificadas en cuatro grupos según su utilización:

- .- Alcorzas planas para alimentos dulces.
- .- Alcorzas borrachas para pasteles, con poca grasa y -- aireación parcial.
- .- Alcorzas cremosas con mayor cantidad de grasa y aireación.
- .- Alcorzas cubrientes ( similares a las alcorzas de bombones ), con niveles muy elevados de grasa dura.

Las alcorzas planas, usualmente son aplicadas - sobre rollitos dulces y empaquetados en celofán y son - las mas difíciles de estabilizar. Este tipo de alcorzas tienden a fundirse en tiempo cálido y humedo y quedan -- pegadas al envoltorio o se convierten en almíbar. En o-- tras condiciones se cuarteán a pierden el brillo. Estos problemas son debidos a la migración de humedad en el - envoltorio cerrado hermeticamente y a la solubilización del azucar. La humedad del producto ( pastel etc. ), va-- poriza y es condensada en el envoltorio de celofán; este exceso de humedad disuelve el azucar y convierte la alcorza en almíbar, causando la adherencia de esta al envoltorio. Estos problemas son normalmente, minimizados utilizando alcorzas planas, calientes que contienen una mínima cantidad de agua y un hidrocoloide para fijar la humedad libre (13).

La CMC es utilizada en estos casos para retardar la cristalización del azucar, en las alcorzas, barnices y productos similares. Las alcorzas conteniendo CMC son uniformes, brillantes y queda prevenida la pérdida de humedad de los productos con ellas recubiertos (58). - Las propiedades espesantes de la CMC han sido utilizadas en la preparación de mezclas secas a base de alcorzas hervidas conteniendo albúmina de huevo, sulfato cálcico, -- sulfato aluminico sódico, almidón, azucar y, logicamente, CMC (59). También ha sido utilizado como estabilizador en alcorzas instantáneas no hervidas, conteniendo CMC y - azucar (60), o CMC y proteína (61).

e<sub>2</sub>/ Adornos y Merengues. - Los merengues que consisten, basicamente en azucar, agua y albúmina de huevo, con hinchado del 300%, son muy populares como adornos y acabados en -- productos de pasterlería. En este tipo de productos resulta necesario que la textura del merengue, mantenga su ---

consistencia desde el momento de su preparación hasta -- el de su consumición, lo que hace necesario en la inmen-- sa mayoría de los casos la utilización de estabilizadores.

Con estos fines han sido utilizadas la mayoría de las gomas. Los merengues de agar y almidón, estabilizados con CMC, presentan un volumen excelente, una textu-- ra suave y uniforme y menos sinéresis que en otros casos. Un merengue típico procesado en caliente contiene un 15% de CMC de alta viscosidad, 63 % de dextrosa, 15 % de almidón de maíz y 7 % de agar. Un merengue típico, procesa-- do en frío contiene un 69 % de dextrosa, 15 % de almidón de maíz y 13 % de CMC de alta viscosidad. Ha sido, asi-- mismo, sugerida una mezcla seca conteniendo 20% de albúmi-- ma de huevo secada, 32 % de azúcar pulverizada, 13.1 % - de dextrosa, 20 % de almidón de maíz, 2 % de CMC de alta viscosidad, 0.75 % de goma karaya, 1.25 % de sal y 0.9% de ácido cítrico (62).

e<sub>3</sub>/Rellenos de tartas y Jaleas.- El almidón ha sido ( y es) utilizado como espesante primario en la mayoría de los -- rellenos de tartas y pasteles. No obstante, el aspecto -- "almidonado" no siempre es deseable y además está bastan-- te sujeto a sinéresis. Estos inconvenientes son elimina-- dos por adición de una goma apropiada, en función de cuya cantidad añadida, puede lograrse una amplia variedad de texturas ( desde semifluida hasta firme consistencia).

En algunos casos, como por ejemplo, rellenos de frutas, congelados o enlatadas, el almidón es parcial o totalmente sustituido por gomas, debido a que el almidón presenta tendencia a la retrogradación en medio líquido-- (58).



La CMC es utilizada en concentraciones aproximadas al 0.5% para espesar jugos de frutas y evitar la floculación y aglomeración de la fruta durante la preparación, asicomo, para producir un aspecto claro y brillante, producir la deseada textura gelatinosa y reducir la sinéresis en el producto final.

En rellenos de limón, conteniendo aproximadamente un 4 % de almidón, la adición de un 0.5 % de CMC de alta viscosidad, proporciona un cuerpo firme y previene el cuarteo, mermado y sinéresis (58). El uso de la CMC ha sido recomendado también en conservas de bayas, melocotón y cerezas glaseadas para rellenos de tartas al 0.2 - 0.5 %, aislado o en combinación con almidón de maíz -- cereo modificado, para proporcionar una apariencia lechosa, mas o menos opáca en el almacenamiento (63,64), y -- recientemente para untables de ~~cerza~~ artificiales (65).

e<sub>4</sub>/ Pastas de pan. - La utilización de gomas en pan, como -- agentes antiendurecedores y como estabilizadores y modificadores de textura ha sido propuesta por diferentes investigadores. Schuurink (66), publicó que la capacidad de retención de agua y el volumen de harinas y pastas, -- era incrementado por la adición de un 1 - 2 % de CMC. -- La CMC también tiene influencia sobre el comportamiento de la mezcla de pasta y aumenta la retención de agua durante el almacenamiento, evitandose el endurecimiento y resecado, aumentando el tiempo de conservación (67).

e<sub>5</sub>/ Productos de pastas dulces. - La goma mas utilizada en -- este tipo de productos es la metilcelulosa.

La carboximetilcelulosa al 0.25 % es utilizada para mejorar la mezclas de tipo buñuelo, aumentar el ----

rendimiento y producir suavidad, adherencia a los barnices, mayor tiempo de conservación y reducir la absorción de grasa (58).

f/ Carne, Pescado y Aves.- Los hidrocoloides gelificantes son utilizados en productos en conserva, tales como lengua, pescado, aves y otras carnes blandas para evitar la degradación textural, debida a la eliminación de humedad y deterioros durante el transporte actuando como un relleno de gelatina en empaquetamientos sólidos. Con estos fines son normalmente utilizados los derivados de algas y la CMC, entre otros.

f<sub>1</sub>/Películas envolventes preservativas.- Determinados productos cárnicos y particularmente pescados grasos no pueden ser procesados por el procedimiento normal de congelación rápida ( arenques, caballa, etc. ) puesto que la oxidación y enranciamiento ocurren, incluso a bajas temperaturas. Este fenómeno puede evitarse congelando el pescado en un bloque de jalea de alginato que forma una capa protectora al aire que impide el enranciamiento. El proceso en esta forma es, asimismo ventajoso para mantener la apariencia original, reducir el tiempo de congelación inhibiendo la migración de sal, durante el almacenamiento y el deterioramiento durante el descongelado. El proceso, llamado "método Protan" ha sido desarrollado en Noruega, Estados Unidos y Alemania Occidental (68,69).

El carragenato y la CMC son también utilizados en la preservación de pescado, en otra forma. Se ha descubierto que el pescado puede ser preservado durante largos periodos de tiempo, almacenandolo en hielo conteniendo 1 ppm de clorotetraciclina (CTC), sin embargo, durante la preparación normal de los bloques de hielo la CTC tiende a migrar, durante la congelación, propiciando una

distribución no uniforme del antibiótico. El carragenato y la CMC son muy útiles para mejorar la uniformidad de la distribución de la CTC (70). Otros métodos mas convencionales de preservar pescado utilizan soluciones de CMC conteniendo ácido ascórbico (71) o soluciones de sal espesadas con CMC (72).

g/ Aderezos, Salsas y Sabores.- Los aderezos para ensalada de tipo "frances", son emulsiones aceite-en-agua, típicas que contienen aceite vegetal, vinagre, sal, azúcar especias y material aromatizante. Las emulsiones son preparadas por medios mecánicos y estabilizadas con goma -- vegetal.

Para que una goma sea aplicable con estos fines, es necesario que tenga una, relativamente, buena estabilidad frente al calor y la acidez. Las mismas condiciones deben cumplirse en otros productos tales como salsas, sabores, condimentos y mayonesa.

En el pasado, la goma tragacanto, era la mas -- utilizada, universalmente, con estos fines, ya que es la mas estable de las gomas naturales a bajos pH. Hoy en día y aunque la goma tragacanto sigue siendo utilizada, va -- siendo sustituida, en muchos casos, por derivados de la celulosa (73).

La CMC ha sido utilizada como espesante y emulsificador en aderezos para ensaladas, mayonesa y productos similares (74,75), estando permitido como emulsificador opcional. La CMC ha sido, también, recomendada en --- combinación con carragenato para impedir la separación de almibares en "sabores" agri-dulces (76), siendo efectiva, con estos fines una combinación de 0.25-0.75 % de CMC y

0.15 -0.45 % de carragenato.

h/ Alimentos con bajo contenido en calorías.- Los alimentos de bajo contenido calórico han alcanzado en los últimos años un importantísimo mercado en la mayoría de los países desarrollados, en los que, en los momentos actuales, se venden una gran variedad de productos de este -- tipo, incluyendo refrescos, aderezos para ensaladas, con fitería, platos cocinados, pudines y postres gelatinosos, etc., (77). En la mayoría de estos productos la sacarosa u otros azúcares son sustituidos por edulcorantes artificiales como sacarína o ciclamato. En otros productos, como los aderezos para ensaladas, para disminuir el contenido calórico es necesario utilizar mucho menores cantidades de aceite que en los productos normales. El papel de las gomas en estos productos es, primeramente, el de reemplazar la viscosidad y paladar perdidos, cuando el -- azúcar o el aceite son eliminados. En otro tipo de productos como los pudines y rellenos de tartas, las gomas -- sustituyen parcial o totalmente al almidón, normalmente -- utilizado (78).

La goma también puede ejercer funciones de agente volumizador de mezclado o (y) fijador de aromas, enmascarador del post-paladar de los edulcorantes artificiales o como medio de proporcionar sensación de "llenado" o "saciedad". La elección de la goma o combinación de -- gomas para conseguir la mejor simulación posible de la -- dulzura natural del producto es importante. Una técnica -- para la elección apropiada de la goma esta basada en el método de "viscosidad frente a r.p.m.", discutido por -- Glicksman y Farkas (79), por el que es posible comparar -- las propiedades reológicas de las gomas frente a las del azúcar (13). No obstante, y puesto que las propiedades -- reológicas y organolépticas de las gomas en solución ----

varían con la concentración, temperatura, pH, otros constituyentes reactivos, etc., en general, la selección de la goma o mezcla de gomas apropiada puede ser, a veces, - complicada y difícil.

La CMC ha sido utilizada en la fabricación de -- galletas de bajo contenido calórico con el fin de proporcionar sensación de saciedad. Estas galletas contenían -- 175 calorías cada una, y una proporción de CMC del 2.6 % (80,81).

También ha sido publicada (82) la utilidad de la CMC para aumentar la estabilidad, inhibir la sinéresis en compotas y jueas dietéticas. Una combinación del 0.37 % - de CMC de alta viscosidad, 0.8 % de pectina metoxilada y 0.25 % de cloruro cálcico, ha sido recomendada con estos fines (82). La CMC ha sido utilizada asimismo, para la --- producción de mayonesa de bajo contenido en calorías. La - formula de estos productos incluye 0.8 % de pectina metoxi-lada, 0.37 % de CMC de alta viscosidad, 0.25 % de cloruro cálcico y llevan añadido almidón para producir el peso, - uniformidad y consistencia, tipo pasta, deseada (82,83).

Actualmente se venden numerosos productos alimentarios del tipo conocido como de "900 calorías", en varias formas y sabores incluyendo mezclas secas, bebidas, galletas y sucedaneos. La misión de estos productos es producir una nutrición completa proporcionando solamente una pequeña cantidad de calorías a personas interesadas en controlar su peso.

El primer producto comercializado con éxito, de - este tipo fue el Metrecal (13), pero actualmente su número ha crecido en forma considerable. En este tipo de productos las gomas sirven para proporcionar buenas características organolépticas (cuerpo, paladar, etc,) así como

mantener partículas aromáticas insolubles y otros materiales, en suspensión, además de proporcionar una sensación de saciedad tras su consumición. Numerosas gomas, incluyendo la CMC, carragenato y metilcelulosa han sido utilizadas con estos fines (58).

Los refrescos, normalmente, contienen grandes cantidades de azúcar, que además de dulzor y aroma proporciona viscosidad, cuerpo, textura y paladar. Estos efectos deben ser sustituidos por las gomas en las versiones "sin azúcar", de "bajo contenido calórico" o "sin calorías", de estos productos. La CMC y la metilcelulosa son, normalmente, utilizadas en estos casos (13,84).

i/ Alimentos deshidratados.- Las propiedades de rehidratación de los alimentos deshidratados (jugos de frutas, vegetales pulverizados, sopas pulverizadas, etc.) son a menudo, mejoradas por la adición de una goma, previamente a la deshidratación. Según Windover (85), la CMC es utilizada en numerosos procesos para la preparación de jugos de frutas y vegetales con el fin de mejorar las propiedades de resuspensión y reconstitución. También se ha publicado (86,87), que la CMC, en este tipo de productos, supone una ayuda para la retención del aroma natural y para reproducir la textura original tras la hidratación.

Sistemas acuosos de grasas y aceite, son convertidos en productos alimenticios estables, secos y no grasos, cuando son deshidratados con CMC (88,89).

Se han visto, pues, de forma breve las numerosas aplicaciones que la CMC ha encontrado en la industria alimentaria.

taria que junto a las halladas en otro tipo de industrias, de menos interes, desde nuestro punto de vista, dan una idea muy clara de la forma "extensiva" en la que este derivado -- celulósico es utilizado, pudiendose afirmar que todos, de -- una u otra manera ingerimos cantidades del producto, diariamente.

En la Tabla II, y divididas en diferentes Subtablas, se han reproducido los esquemas de Klose y Glicksman (13), sobre las diferentes aplicaciones de la CMC a los distintos campos, discutidos anteriormente, comparativamente con otras gomas naturales, semisintéticas o sintéticas de mayor uso en industria alimentaria.

En la Tabla II<sub>g</sub> se han contabilizado numericamente estas aplicaciones, con la intención de ofrecer una ordenación de mayor a menor consumo y por tanto, de la importancia relativa de cada una de las gomas en la industria alimentaria y la posición relativa, en esta escala, ocupada por la carboximetilcelulosa.

TABLA II<sub>1</sub>

Aplicación de las gomas en la industria de productos lácteos (13)

Producto	Agar	Alginato	Carrage nato	Furcel laran	Arabiga	Ghatti	Traga canto	Alerce	Alga- rrobo	Guar	CMC	Metil- celulosa	Karaya
Estabilizador de helados	*	*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*
Helados de leche	*	*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*
Batidos de leche	*	*	*				*	*	*	*	*		*
Sorbetes	*	*	*	*	*		*	*	*	*	*		*
Polos y helados al agua	*	*	*		*		*	*	*	*	*	*	*
Bebidas de leche y cacao		*	*	*	*		*	*	*	*	*		*
Pudín	*	*	*	*	*			*	*	*	*		*
Almibares jaspeados			*								*		
Requesón		*	*		*			*	*	*			
Crema de queso	*	*	*		*			*	*	*			
Queso huntable		*	*		*		*	*	*	*	*		
Queso tipo Neufchâtel	*	*	*		*		*	*	*	*	*		*
Crema batida		*	*					*	*				*
Yogurt	*		*		*			*	*	*			*



TABLA II<sub>2</sub>

Aplicación de las gomas en la industria de bebidas y refrescos (13)

Producto	Agar	Alginato	Carrage_nato	Furcel_laran	Arabiga	Ghatti	Traga_canto	Alerce	Alga_rrobo	Guar	CMC	Metil- Karaya celulosa
Jugos de frutas y nectares		*	*	*						*	*	
Refrescos		*	*		*				*		*	
Refrescos con pulpa de fruta		*		*					*		*	
Estabilizador de espuma de cerveza		*			*				*		*	
Clarificador de cerveza		*	*								*	
Vinos, mostos y vinagres	*	*	*		*							

TABLA II<sub>3</sub>

Aplicación de las gomas en la industria de confitería (13)

Producto	Agar	Alginato	Carrage nato	Furcel laren	Atabiga	Ghatti	Traga canto	Alerce	Alga- rrobo	Guar	CMC	Metil celulosa	Karay
Jaleas azucaradas	*	*			*								
Caramelos, turrón toffees			*		*		*				*		
Alcorzas al azucar					*								
Goma de mascar					*								
Pastillas para la tós					*		*						
Pastillas de goma y tabletas					*		*						*
Mentas y barquillos													*
Bombones de merengues blandos	*				*								

TABLA II 4

Aplicación de las gomas en la industria de productos de panificación (13)

Productos	Agar	Alginato	Carrage- nato	Furcel- laran	Arabiga	Gatti	Traga canto	Alerce	Alga- rrobo	Guar	CMC	Metil celulosa	Karaya
Pastas de pan y mezclas	*		*	*	*				*	*	*	*	
Pasteles, batidos y mezclas	*		*	*	*				*	*	*	*	
Pasteles de fruta			*										
Buñuelos de leva- dura			*								*		
Rellenos de tarta	*	*	*	*					*	*	*	*	*
Rellenos de fruta		*	*	*					*		*	*	*
Jaleas de panadería	*	*	*								*	*	
Rellenos de crema cocidos		*	*								*	*	
Barniz de buñuelos	*	*	*		*						*	*	*
Alcorzas planas	*	*	*	*	*				*	*	*	*	*
Merengues	*	*	*		*		*		*	*	*	*	*
Bizcochos	*								*				
Emulsiones de aceite y cítricos		*	*		*		*						*
Rellenos de pasteles y adornos	*	*	*	*	*						*	*	*

(13)

[illegible]

TABLA II<sub>6</sub>

Aplicación de las gomas en industria de aderezos, salsas y sabores (13)

Producto	Agar	Alginato	Carrage- nato	Furcel- laran	Arabiga	Ghatti	Traga- canto	Alerce	Alga- rrobo	Guar	CMC	Metil- Ka- celulosa
Aderezo frances	*	*	*				*		*	*	*	*
Aderezo para ensalada	*	*	*				*		*	*	*	*
Almibares y adornos	*	*	*				*					
Sabores	*	*	*				*		*	*	*	
Salsas blancas	*	*	*				*		*	*	*	
Mostaza	*	*	*				*		*	*	*	
Catsup, salsa de spagetti	*	*	*				*		*	*		

### Aplicación de las gomas en industria de alimentos de bajo contenido calórico (13)

[illegible]

TABLA II 8

Aplicaciones de las gomas en diversas industrias alimentarias  
(sobre un total de 66 especificadas en Tablas anteriores )

AGAR	ALGINATO	CARRAGENATO	FURCELARAN	ARABIGA	CATTI	TRAGACANTO	ALERCE	ALGARROBO	GUAR	CMC		METIL CELULOSA	KARAYA
24	46	51	17	32	--	22	--	32	24	35		20	20

#### I.2.3.4.- NORMATIVA.

Tras la vista de la sección anterior, en la que --  
unicamente una pequeña parte de la bibliografía referente a  
las aplicaciones de la CMC-Na ( una revisión del índice del  
Chemical Abstracts, arroja aproximadamente unas 200 referen-  
cias anuales desde hace mas de 30 años, sobre estudios y ---  
aplicaciones específicas de la CMC-Na ), produce aún mas ---  
extrañeza el observar la carencia de estudios sobre el posi-  
ble contenido en trazas metálicas en este material, así como,  
la de normas y legislación tanto internacional como española  
a este respecto.

En España las primeras normas con respecto a la  
utilización de la CMC-Na como aditivo alimentario son muy --  
recientes (90,91,92,93), (1976) y se refieren unicamente a --  
la admisión del producto en determinados preparados alimenta-  
rios ( helados, sopas y caldos deshidratados, caramelos, con-  
fites y goma de mascar, turrone y mazapanes ), establecien-  
do unicamente las cantidades máximas del producto, que pue--  
den ser utilizadas en cada caso.

A nivel internacional, aún siendo mas amplia, --  
es también escasa.

Las normas de la FAO/OMS, al respecto (94,95,96),  
establecen en el caso de la CMC-Na, las características fís-  
icas y químicas del producto y ofrecen ensayos de identifi-  
cación y datos de toxicología (96), de los que se desprende  
que la CMC no es metabolizada en el intestino humano y, aun-  
que determinadas experiencias endovenosas con ratas y coba--  
yas parecen indicar efectos tóxicos, si bien no demasiado --  
agudos, no parece que sea, en absoluto, peligroso como aditi-  
vo alimentario.



En estas normas se establecen como límites máxi-  
mos de impurezas:

Arsénico .- no más de 3 mg/Kg

Plomo.- no más de 10 mg/kg

Metales pesados .- no más de 40 mg/Kg

Estos límites, son ofrecidos sin indicación al-  
guna del método de análisis a aplicar para su obtención, ni  
se da referencia bibliográfica ninguna a este respecto.

Cerutti (97), ha reunido las normas y especifi-  
caciones sobre aditivos alimentarios en la Comunidad Económi-  
ca Europea, en la que se admite una dosis máxima diaria por  
Kg de peso de 30 mg ( de acuerdo con las especificaciones ---  
FAO/OMS ), y el producto no aparecía aceptado en todos los -  
países europeos en 1966.

En la India existe una norma sobre la CMC-Na de  
grado alimentario (98) en la que se establecen como límites  
máximos tolerables:

Arsénico .- 2 mg/kg

Plomo .- 10 mg/kg

Hierro.- 100 mg/kg

no ofreciendose métodos standarizados en ella, excepto para -  
el análisis de hierro.

En una de sus últimas reuniones, el Codex Alimenta-  
rius Mundii ha establecido normas sobre las cantidades máximas  
de CMC, adicionada a polvo de cacao y yogurt aromatizado (99,  
100) sin especificar tampoco nada acerca de su contenido en --  
impurezas metálicas.

I.3.- PAPEL DE LOS ELEMENTOS TRAZA EN LOS ORGANISMOS VIVOS.  
ELEMENTOS TRAZA "ESENCIALES" Y ELEMENTOS TRAZA ---  
"TOXICOS" . CARACTERES GENERALES.

Según Arnon (101), existen tres criterios fundamentales para el establecimiento de la "esencialidad" de un elemento X para un organismo:

- .- El organismo no puede crecer o completar su ciclo vital en ausencia de X.
- .- X no puede ser sustituido de forma total por otro elemento.
- .- X ejerce una influencia directa en el organismo y está implicado en su metabolismo.

Sobre estos criterios Bowen (102), efectúa las siguientes puntualizaciones:

- .- El elemento X no puede ser nunca eliminado de forma total en la dieta de un organismo por lo que, el término "en ausencia de X", debe ser sustituido por "si X está presente en una concentración lo suficientemente baja".
- .- El caso del Mo, supone una anomalía puesto que, en algunos microorganismos unicamente se manifiesta esencial -- cuando el único medio de estos para obtener nitrógeno -- es el nitrato.
- .- El concepto de esencialidad precisa ser extendido en algunos casos a pares de elementos como, por ejemplo, cal-

cio y estroncio en algunas bacterias y algas e igual para potasio y rubidio, etc.

Los elementos esenciales son divididos usualmente en macro y micronutrientes, considerando aquellos que son necesarios en concentraciones superiores a 1 ppm incluidos en el primer grupo mientras que los micronutrientes son aquéllos elementos que son precisados por los organismos en concentraciones inferiores a 1 ppm.

Un elemento puede ser clasificado como "tóxico" si -- interfiere con el crecimiento o el metabolismo de un organismo que lo ingiere a una cierta concentración o para valores superiores a esta.

El caracter tóxico o esencial de los elementos químicos es altamente relativo y en algunos casos la frontera -- que separa ambos es muy estrecha y mal definible. Practicamente todos los elementos son tóxicos a altas concentraciones y en algunos de ellos ( y para estos se reserva, normalmente, el apelativo de "tóxicos"), son venenosos incluso en bajas concentraciones. Algunos como, por ejemplo, el cobre, micronutriente esencial, es altamanete tóxico para niveles relativamente bajos dependiendo de los organismos. Similar comportamiento manifiestan el resto de los micronutrientes esenciales.

En la Figura 6, se ha reproducido un esquema ideal, -- original de Smith (103), en el que se representa el crecimiento de un organismo con respecto al aporte de un micronutriente esencial ( concentración ). En este esquema existen seis zonas que representan en orden proporcional a la concentración del elemento traza considerado, la ausencia de crecimiento en ausencia de este último, la zona de alta deficiencia y deficiencia media hasta llegar a un plató que -- representa el rango de concentración para el que el organis

FIGURA 6

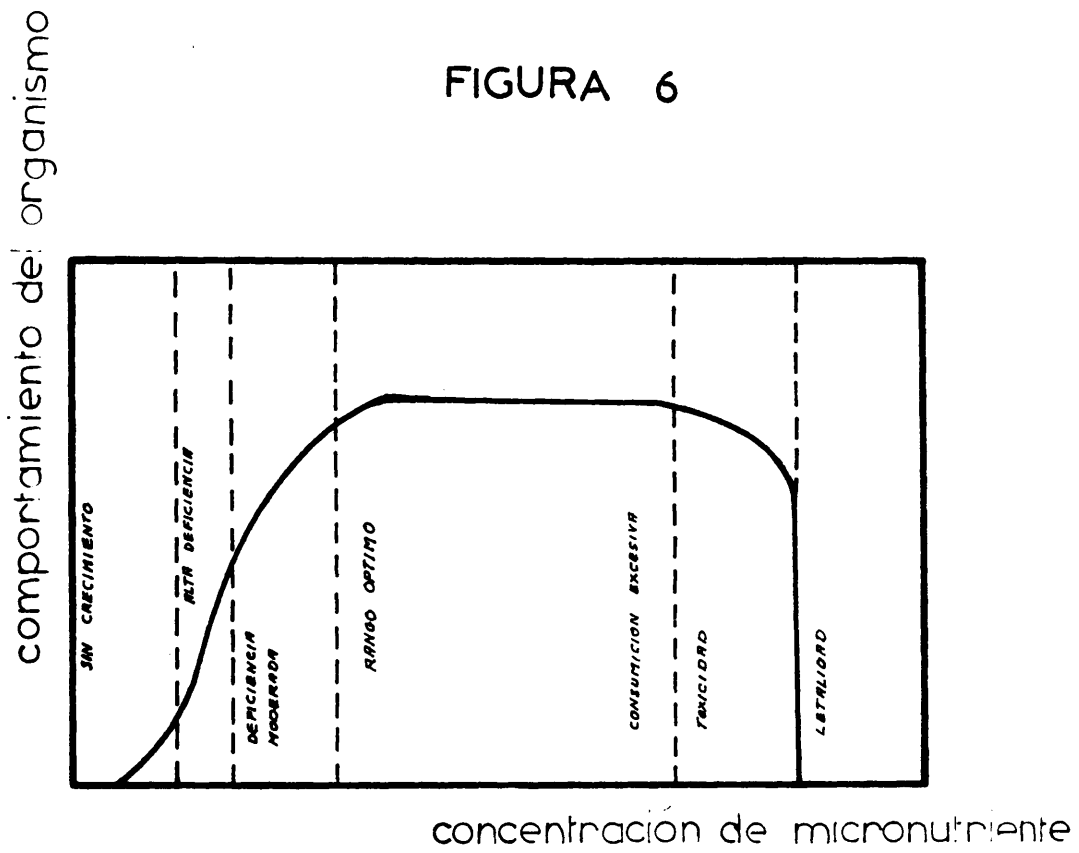


Diagrama idealizado del crecimiento de un organismo en función de la concentración de un micronutriente esencial según P.F. Smith (103)

mo se desarrolla en forma óptima, plató que conecta en último término con la zona en la que la concentración del elemento comienza a ser tóxica, llegando la curva hasta la muerte del organismo. Tal y como se ha advertido anteriormente, el margen existente entre unas y otras zonas en el diagrama varía de forma amplia y característica en función del elemento y organismo considerados.

En general, cuando un organismo consume cantidades excesivas de un elemento, muere. La forma usual de medición de la cantidad de un elemento necesaria para causar la muerte de un organismo se llama " $LD_{50}$ " ( dosis semiletal) que, es la cantidad con la que, una población sometida en todos sus individuos a consumición de dicha cantidad de elemento, se produce la muerte de la mitad de la población. La  $LD_{50}$  es, sin embargo, una medida imprecisa y según Bowen (102), debe acompañarse del dato de las siguientes especificaciones:

- .- Estado químico del elemento.
- .- Forma en la que ha sido consumido.
- .- Edad o estado fisiológico del organismo.
- .- Tiempo transcurrido entre la consumición y la muerte.

Para organismos que viven en solución, la  $LD_{50}$  de los elementos se expresa en concentración del elemento en la solución, mientras que, para organismos que hacen vida terrestre se expresa como concentración del elemento en mg por Kg de peso del organismo (equivalente a ppm).

El problema del establecimiento del carácter o no tóxico de un elemento es, sin embargo, mucho mas complicado de lo que podría desprenderse del contenido de los párrafos anteriores.

Por una parte es muy difícil hacer estudios sobre un micronutriente en particular, pues, en teoría, sería necesario alimentar el organismo únicamente mediante ese elemento ( lo que es evidentemente imposible ) y por otra parte es difícil controlar las impurezas ( concentración del micronutriente investigado ), en los macronutrientes utilizados durante las experiencias. Es necesario asimismo, tener en cuenta las posibles contaminaciones ( en éste o en otros elementos que interfieran en la experiencia ), por parte de los materiales utilizados, o por parte del agua ( en investigaciones sobre plantas ) que debe ser, al menos, bidestilada, contaminación por polvo, etc.

Otros inconvenientes a tener en cuenta son, la posibilidad de que el organismo concentre selectivamente el elemento ( con factores de concentración que varían en función del organismo considerado ) y, particularmente, la necesidad de controlar las experiencias mediante métodos de análisis de gran sensibilidad ( radiactivos, etc.).

El problema, como se vé, se complica de forma sustancial y la complicación es extraordinaria cuando se pretende efectuar estos estudios en animales superiores o en el hombre, cuya alimentación heterotrófica es sumamente variada lo que implica mucho mayores dificultades en la purificación de los macronutrientes, por lo que, los estudios sobre células animales prometen ofrecer resultados algo mas fiables, - (102).

En la Tabla III, se han reproducido los datos reunidos por Bowen (102), para diversos elementos en la dieta normal para el hombre, junto con las cantidades que causan síntomas de deficiencia y síntomas de toxicidad y muerte, en aquéllos casos en los que son conocidas ( las datos entre parentesis corresponden a los valores estimados, no definitivos ).

TABLA III

Cantidades de elementos en la dieta de un hombre  
adulto en mg / día (102) (\*)

Elemento/estado	Deficiente	Normal	Tóxico	Letal
Ag(I)	-	0.06-0.08	60	1300
Al(III)	-	10-100	-	-
As(III ó V)	-	0.1-0.3	5-50	100-300
B (borato)	-	10-20	4000	-
Ba(II) (soluble)	-	(1-5)	200	-
Bi(III)	-	(0.06)	-	-
Br(I)	-	1-10	3000	-
Ca(II)	-	400-1500	-	-
Cd(II)	-	(0.6)	3	-
Cl(I)	70	2400-4000	-	-
Co(II)	-	0.0002	500	-
Cr(VI)	-	(0.05)	200	3000
Cu(II)	-	2-5	250-500	-
F(I)	-	0.5	20	2000
Fe(II ó III)	-	12-15	-	-
Ga(III)	-	(0.02)	-	-
Hg(II)	-	0.005-0.02	-	150-300
I(I)	0.015	0.2	10000	-
In(III)	-	(0.01)	-	-
K(I)	-	1400-3700	6000	-
Li(I)	-	2	200	-
Mg(II)	-	220-400	-	-
Mn(II)	-	3-9	-	-
Mo(VI)	-	(0.7)	-	-
N(orgánico)	-	8000-22000	-	-
Na(I)	45	1600-2700	-	-
Ni(II)	-	0.3-0.5	-	-
P(fosfato)	-	1200-2700	-	-
Pb(II)	-	0.3-0.4	-	10000
Rb(I)	-	(10)	-	-
S(sulfuro, etc.)	-	20-3000	-	-
Sb(III ó V)	-	(0.1)	100	-
Se(IV)	-	(0.2)	5	-
Si(silicato)	-	600	-	-
Sn(II)	-	17-45	2000	-
Sr(II)	-	1.5-5	-	-
Ta(V)	-	(1)	-	-
Te(VI)	-	(0.02)	-	7000
Ti(TiO <sub>2</sub> )	-	(1-10)	-	-
Tl(I)	-	(0.1)	-	600
U(VI)	-	(0.05)	-	-
V(V)	-	(0.3)	-	-
W(VI)	-	(0.05)	-	-
Zn(II)	-	10-15	-	-
Zr(IV)	-	(0.1)	-	-

( \*) Considerando un individuo de 70 Kg de peso que consume 750 g por día de dieta seca. Los números entre parentesis corresponden a datos provisionales.

Los datos reflejados en la Tabla III corresponden a la llamada "toxicidad por ingestión". Otra forma de medir la toxicidad de un elemento es conocer la cantidad del elemento capaz de producir síntomas apreciables cuando es inyectado en el torrente sanguíneo del organismo. Este procedimiento, aunque innatural, supone la supresión de las variaciones propias debidas a la vía ingestiva. Los valores de LD<sub>50</sub> obtenidos para diversos mamíferos, por inyección -- intravenosa han sido reunidos por Spector (104) y Browing (105), y en algunos casos, estos valores son muy inferiores a los obtenidos por ingestión. Bowen (102), hace notar que la absorción por vía pulmonar, tras inhalar el elemento --- ( en forma de spray o polvo, etc.) es en la práctica, equivalente a una inyección intravenosa, lo que debe ser tenido en cuenta en el caso de elementos muy volátiles ( F, Cl, Br, O<sub>3</sub>, hidruros de As, B, Br, Cl, I, P, S, Sb, Se, Sn, Te y -- otros muchos ).

Los distintos elementos pueden ser divididos en cuatro clases diferentes según su valor correspondiente de LD<sub>50</sub>, para pequeños mamíferos:

- .- Elementos altamente tóxicos, aquéllos con un LD<sub>50</sub> comprendido entre 1 - 10 (mg/Kg de peso)
- .- Elementos moderadamente tóxicos, aquéllos con un LD<sub>50</sub> -- comprendido entre 10 - 100 (mg/Kg de peso).
- .- Elementos ligeramente tóxicos, aquéllos con un LD<sub>50</sub> ---- comprendido entre 100 - 1000 (mg/Kg de peso)
- .- Elementos relativamente no peligrosos, aquéllos con un LD<sub>50</sub> superior a 1000 (mg/Kg de peso)

Esta clasificación es, a su vez, divisible en -- otros grupos, de acuerdo con el modo de ingestión, estado --



químico del elemento, etc., en la siguiente forma (102):

- .- Elementos altamente tóxicos, ingeridos oralmente, incluyen As(III),  $P_4$  (blanco), Pu (IV-VI), Se(IV), Te(IV), - y Tl(I), de los que el plutonio es el mas tóxico, probablemente. Be, Cd, Cr(VI), Hg, Pd, S(II), U(VI) y V(V), pueden ser altamente tóxicos inyectados por vía intravenosa.
- .- Elementos moderadamente tóxicos, ingeridos oralmente, -- incluyen Cd, Cu, F, Hg, Pb, Sb, U y V mientras que un -- elevado número de elementos como Au, Ba, Ca, Ce, Co, F, Ga, K, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Pr, Pt, Sb, Sn, Ta, Th, Xe--- (VIII) y Zn son moderadamente tóxicos inyectados por vía intravenosa.
- .- Elementos como Al, B, Ba, Fe, In, Mo, Ta, Th, W, Zn y Zr, son ligeramente tóxicos ingeridos oralmente, mientras B, Cr(III), Ge, La, Li, Re(VII), Sr, Y y Zr, lo son en igual manera por vía intravenosa.
- .- Br, Cl, Cs, I, Na y Rb no presentan, relativamente, peligro por su ingestión mientras Ca, K, La, Re(VII) y Sr --- tampoco son peligrosos ingeridos oralmente

Una última complicación y no menos importante, -- que las ya citadas reside en el hecho de que mientras algunos elementos tóxicos son rápidamente eliminados por el organismo ( y éste es, en muchos casos, un factor dependiente del -- organismo considerado ) otros, por el contrario, son retenidos durante largos periodos de tiempo y funcionan como venenos acumulativos ( p. e., Cd, Hg, Pb, Pu y Tl )

Las consideraciones anteriores muestran, de forma breve, la complejidad del problema que supone el establecer el caracter toxicológico de los elementos. A pesar de - que se han realizado, hasta la fecha, numerosos estudios en este sentido, las funciones metabólicas de los elementos --; aún no son bien conocidas. Bowen (102), no obstante, las - ha clasificado como: electroquímicas, catalíticas, estructurales y funciones miscelaneas de las anteriores o que escapan a estas.

En el momento actual, no obstante, se considera que 14 elementos comprendiendo Fe, I, Cu, Zn, Mn, Co, Mo, Se, Cr, Ni, Sn, B, F y V, son esenciales para la vida animal (106), mientras en 1949 (107), solamente los cinco o seis primeros elementos eran considerados como esenciales; esto hace suponer que estudios posteriores pueden resultar en un nuevo incremento en esta relación de elementos, considerados como necesarios para la vida animal.

Los síntomas producidos por los diferentes elementos ( tanto de deficiencia en aquéllos esenciales, como de envenenamiento en los tóxicos ), han sido ampliamente -- descritos en la bibliografía (108,109,110). En la mayoría de los casos los síntomas están bien definidos aunque, son aún desconocidas las primeras fases del proceso. Aparte de los elementos radiactivos, solamente el arsénico, berilio, cromo y níquel, parecen manifestar propiedades carcinogénicas y todos ellos han sido detectados en casos de cancer de pulmón en trabajadores de industrias contaminadas en su atmósfera por estos elementos.

En nuestro caso, la vía de ingestión es oral, - puesto que el producto considerado ( CMC-Na ) es un aditivo alimentario. Por su procedencia (madera ) y en principio

estará sometido a todos los posibles contaminantes de ésta ( proximidad a zonas industriales, aguas residuales, etc.) y posteriormente, en su síntesis y manufactura ( tratamiento con sosa cáustica, obtenida por electrolísis con electrodos de mercurio, etc. ), esta contaminación puede ser incrementada o disminuida, pero en cualquier caso, se hace evidente la necesidad de un control riguroso cualitativo, sobre la presencia y cuantitativo sobre la concentración de - algunos elementos que, por su incidencia y características de toxicidad, pueden estar presentes en ella.

#### I.4.- GENERALIDADES SOBRE LA PROBLEMÁTICA DEL ANÁLISIS DE TRAZAS.

Tras las consideraciones efectuadas en la sección anterior ( I.3. ), conviene hacer constar que, como consecuencia de los trabajos de Chaudron y su escuela, sobre materiales metalúrgicos y aleaciones y los trabajos de Goldsmidt sobre suelos y minerales, la química de las ---- "trazas" ha venido adquiriendo un papel relevante en la investigación y tecnología de numerosos procesos, desempeñando el químico analista un importante papel, en la inmensa mayoría de estas investigaciones que adquieren, día a día, mayor justificación e importancia y que han sido a su vez el motor y el incentivo de muchos de los progresos de la Química Analítica actual.

El término "traza" es antiguo y, en general, - venía a significar la cantidad absoluta ( o mejor la concentración ) por debajo de la cual no era posible medir ésta de forma cuantitativa, o aquélla concentración, por debajo de la cual, el elemento no era detectable. Este concepto suponía para la mayoría de los elementos, considerando los métodos clásicos de análisis ( gravimetrías y volumetrías ), un límite de concentración aproximadamente del orden de  $10^{-3}$  -  $10^{-4}$  M, que servía para delimitar claramente los niveles en los que los elementos podían ser considerados propiamente como "trazas".

Los avances de la Química Analítica y el desarrollo y adopción de métodos de análisis basados en la medida de propiedades físicas de los elementos o de determinados - compuestos de estos, condujo a una radical transformación del concepto de "elemento traza", desde el mismo momento en

que concentraciones de elementos muy por debajo de los --- límites indicados podían, por aplicación de estos métodos, ser determinados cuantitativamente.

El término "traza", sin embargo, há mantenido su vigencia en la bibliografía y es de uso general por parte de los químicos analíticos y otros.

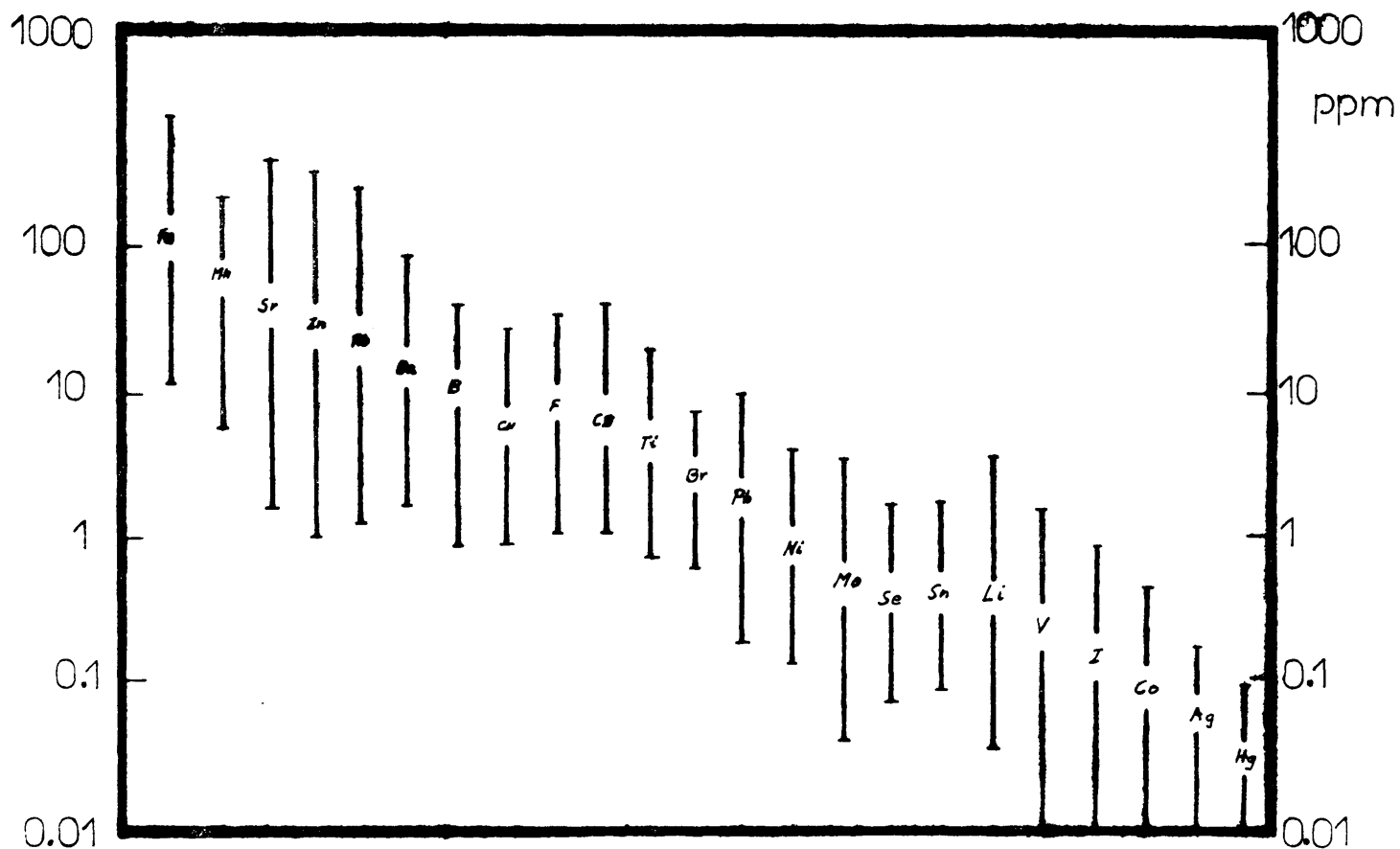
Pinta (111), considera el término "traza" como inadecuado en los momentos presentes, prefiriendo el término "microelemento", descartando categóricamente el empleo de términos tales como, "elementos menores " o "elementos secundarios", "elementos raros", etc., que también aparecen en la bibliografía especializada sobre el tema y reservando el término "oligoelementos", que etimológicamente tiene la misma significación, para aquéllos elementos que, hallándose presentes en muy pequeñas proporciones, juegan un papel bioquímico, biocatalítico o susceptibles de intervenir en la bioquímica de los organismos vivos.

En el presente, es norma usual admitir (112,113) que un elemento se halla en una matriz como traza, cuando su concentración en dicha matriz es del orden de las partes por millón (  $\text{ppm} = 1 \text{ en } 10^6 = 1 \text{ mg/l} = 0.0001 \%$  ).

En la Figura 7, se ha reproducido un esquema -- de Pinta (111), en el que se representan, de forma ideal, -- las concentraciones de diversos elementos traza en tejidos vegetales.

En términos generales, existen cuatro factores, por otra parte a tener muy presentes en cualquier tipo de análisis, que en trabajo analítico a nivel de trazas, adquieren una importancia extraordinaria, como son:

FIGURA 7



Intervalos aproximados de concentración para diversos elementos en tejidos vegetales según Pinta (111)

- .- Interferencias. La matriz en la que se halla el elemento a determinar adquiere una importancia mucho mayor e influye sobre los resultados y la elección de la técnica analítica a utilizar. Por ejemplo, no es lo mismo determinar un elemento en una muestra que lo contenga al 10 % que en otra que contenga 10 ppm del elemento. La mayor parte de los reactivos no son específicos y, en general, producen reacciones en mayor o menor extensión con el resto de micro y macrocomponentes. Un determinado reactivo puede permitir la determinación "selectiva" del elemento investigado cuando el resto de los componentes se halla en proporciones, aproximadamente unas 10 veces superiores y no hacerlo cuando la proporción es 100000 veces mayor, siendo este el caso general en análisis de trazas. Entre otras, esta razón ha sido el motivo del gran desarrollo de los métodos de separación y/o preconcentración, pues incluso en métodos como la fluorescencia de rayos X, espectrometría gamma y espectroscopía de emisión, etc., que no precisan de una separación previa, los diferentes tipos de matriz ejercen influencias notables (114).

Los métodos de separación serán discutidos brevemente en una sección posterior ( I.6. ) y las interferencias lo serán de forma concreta en la Parte Experimental y en las secciones correspondientes a cada elemento investigado en nuestro caso, por lo que no se insiste aquí mas sobre este punto.

- .- Contaminación. La mayoría de los reactivos, incluso los mas puros, contienen concentraciones del orden de trazas de la mayoría de los elementos por lo que todas ( o al menos una inmensa mayoría ) las disoluciones deben ser purificadas previamente a su uso y se deberán mantener condiciones muy estrictas durante su almacenaje, control

y evaluación de blancos, etc., ( todos estos problemas serán discutidos con algo mas de extensión posteriormente, destacando aquí, de momento el creciente interes -- que los métodos no destructivos y de activación van adquiriendo, debido precisamente a la ausencia de necesidad de preparación de blancos ).

- .- Patrones. Debido a los problemas de contaminación, resulta en ocasiones difícil preparar correctamente, patrones para el trabajo a nivel de trazas. En ocasiones se preparan diversos patrones que son analizados por diferentes analistas, con el objeto de comprobar si es posible lograr una buena coincidencia en los resultados, aunque la práctica comun consiste en comparar los resultados de diferentes métodos analíticos aplicados sobre un mismo material conocido y elegir de esta forma el que suministre mejores resultados. Este método es util en manos de analistas cuidadosos, pero puede plantear serias dudas en el caso de algunos métodos relativamente complejos.

En las respectivas secciones experimentales se describirá la forma y proceso seguidos en la elección y preparación de los diferentes patrones que fue necesario utilizar en el curso de las investigaciones aquí descritas.

- .- Pérdidas de Muestra. La mayoría de las sustancias son adsorbidas, en mayor o menor extensión, en la superficie de los diferentes recipientes, especialmente sobre el -- vidrio. Este efecto es prácticamente despreciable en macroescala, pero cuando las muestras, particularmente soluciones, no contienen sino muy pequeñas cantidades del elemento en cuestión (  $\mu\text{g}$  ó menos ), los errores produci



dos por este proceso de adsorción son altamente significativos en la posterior determinación. Este es, sin duda, otro factor que resalta y justifica la utilidad de los métodos no destructivos de análisis que no están, por -- tanto sujetos a este tipo de pérdidas o, al menos, lo -- están en menor grado.

Estos cuatro factores enumerados, definen en -- líneas generales las diferencias existentes entre el trabajo analítico en trazas y el trabajo analítico con macroconstituyentes.

#### I.4.1.- FASES DEL PROCESO ANALITICO EN ANALISIS DE TRAZAS.

Independientemente de los factores y características discutidos en la sección anterior, y que definen como problema particular y con caracter propio el análisis de -- elementos a nivel de trazas, las fases del método analítico siguen siendo las cuatro que son, hoy en día, admitidas universalmente por los químicos analíticos (113,114), esto es:

- a/ Muestreo, desmuestre o preparación de una muestra representativa del material a analizar.
- b/ Transformación del componente o especie química a analizar en una forma medible.
- c/ Medición del componente analizado.
- d/ Calculo e interpretación de los resultados obtenidos, en términos de la información deseada.

Estas cuatro fases fundamentales presentan, no obstante, características propias en el caso del análisis de trazas. En la primera de ellas ( muestreo ), el problema, en general, es complicado ya que la distribución de -- los elementos traza en los diversos materiales ( que ya de por sí presentan su propia problemática de muestreo en función de su homogeneidad ) no ha de ser, necesariamente, estadística y concretamente en el caso de materiales orgánicos no lo es en muchos casos ( p.e., tanto las plantas como los animales concentran determinados elementos en zonas específicas de sus organismos ), por lo que la toma de -- muestra requiere, en ocasiones, un conocimiento de la propia muestra y una información precisa de la posible distribución, homogénea o no, del elemento en la muestra, información que, por lo general, no es de fácil adquisición.

Es bien conocido el hecho de que la bondad de -- los resultados obtenidos en un determinado análisis depende en gran manera, de la forma en la que se ha efectuado el -- muestreo. Este hecho hace aún mas crítico el problema, cuando en el trabajo analítico se pretende realizar la determinación de elementos traza tóxicos, de tal manera que un desmuestre incorrecto puede acarrear la obtención de resultados inadmisibles, cuyas consecuencias, bien para la -- economía o, lo que es mas grave, para la salud de los grupos humanos consumidores, pueden ser muy peligrosas.

Los conceptos estadísticos son herramientas útiles y valiosas si son utilizadas inteligentemente, pero muchos textos sobre el tema han sido escritos por matemáticos y no por químicos, lo que, en ocasiones, ha traído como consecuencia que el lenguaje utilizado no es familiar a estos últimos, que en definitiva, son sus destinatarios. En este sentido los trabajos de Steiner (115), Davies (116), Office of International Research ( National Institute of Health, -

USA ) (117), y la British Standards Institution (118), son útiles para el conocimiento de aspectos concretos del muestreo estadístico de alimentos y aditivos alimentarios. Algunos de los puntos fundamentales de estos trabajos han sido reunidos recientemente por Corby (119).

El muestreo puede ser efectuado en dos formas diferentes. Una de ellas es el llamado "muestreo al azar", en el que se toman partes al azar del total de la muestra -- número suficiente para que todas las partes del material, resulten al final con igual probabilidad de figurar en la muestra tomada. Este tipo de muestreo es el más aplicado, -- generalmente, en análisis de alimentos y materiales similares y es importante, en su realización, el evitar cualquier tipo de sesgo o predisposición por parte del muestreador -- ( preferencias "inconscientes" de color, textura, tamaño de partícula, etc. ), que pueden suponer serios errores, errores que, por otra parte, pueden ser evitados ( p. e. ), utilizando tablas de números de azar en el muestreo. El problema se complica considerablemente, si el tamaño del material -- inicial es muy grande y si éste es muy heterogéneo, en cuyo caso es preferible someterle previamente a un proceso de -- trituración, pulverización y homogeneización, aunque, en -- ocasiones, este proceso supone un apreciable riesgo de contaminación de la muestra.

El segundo procedimiento de muestreo es el llamado de obtención de una "muestra representativa", en el -- que de forma sistemática, se toman porciones representativas de las diferentes zonas del material ( muestreo estratificado ).

En cualquiera de los dos casos, el tamaño inicial de la muestra suele ser bastante grande, por lo que se hace necesario un proceso de sub-muestreo, a fin de proveer

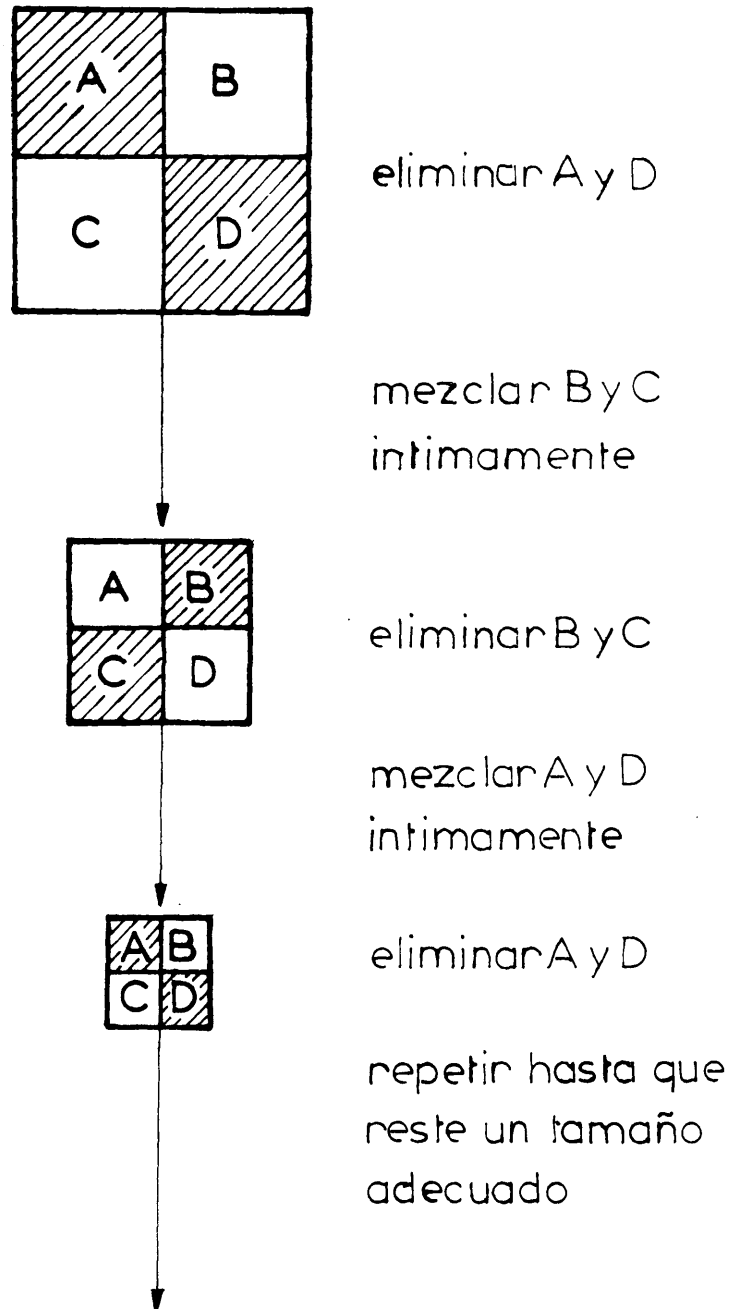
un tamaño de muestra adecuado al análisis que se pretende -  
( en este punto, los factores económicos juegan un papel, -  
en absoluto desdeñable ).

El método seguido, de forma usual, para este -  
proceso de sub-muestreo es el del cuarteo sucesivo que ha -  
sido representado en forma esquemática en la Figura 8.

Con respecto a la segunda fase del método analítico general, esto es, la transformación del componente o -  
especie química a analizar, en una forma medible supone, por  
lo general, varias etapas. En primer término si la muestra  
es sólida ( y de no utilizar métodos no destructivos ), debe  
ser puesta en disolución de forma apropiada y, en segundo -  
término, el elemento ( o elementos ) a determinar debe ser  
aislado de los macrocomponentes que le acompañan en la muestra  
original.

Estos procesos, evidentemente, presentan diferentes  
alternativas, dependiendo del tipo de muestra, y numeros  
trabajos se han ocupado sobre tipos particulares de materiales.  
En nuestro caso, serán discutidos en secciones pos-  
teriores los problemas propios de la puesta en disolución y  
aislamiento de trazas metálicas y no metálicas en materiales  
de tipo orgánico, como el que nos ocupa, ( CMC-Na ). La ter-  
cera y cuarta fases del método analítico, son tratadas aislada  
mente en los siguientes epígrafes.

FIGURA 8



Esquema de submuestreo por cuarteo repetitivo

#### I.4.2.- METODOS DE ANALISIS APLICABLES A NIVELES DE TRAZAS.

Tal y como ha sido discutido anteriormente, uno de los problemas inherentes al análisis de trazas lo constituye, de manera obvia, las pequeñas cantidades del elemento a determinar. Lógicamente, los métodos aplicables a la medida cuantitativa de la concentración del elemento en la muestra deben disponer de sensibilidad suficiente, lo que en principio elimina los métodos clásicos de análisis cuantitativo ( gravimetrías y volumetrías ).

En algunos casos, es posible la utilización de métodos clásicos, sometiendo la muestra a un proceso previo de enriquecimiento y preconcentración del elemento ( o elementos de interes ) que, en la mayoría de los casos supone procesos complicados, prolongados y sujetos a un buen número de errores acumulativos.

En la práctica, es necesario, casi siempre, recurrir a los llamados "métodos instrumentales de análisis" ó métodos que relacionan la masa del componente investigado -- ( y que, en los métodos clásicos se mide directamente ) con alguna propiedad física adecuada y que poseen sensibilidades mucho mayores. La espectrografía cuantitativa permite la determinación sencilla de  $10^{-5}$  % de elemento, con errores del 2 - 10 %. Errores similares se cometen en determinaciones absorciométricas y espectrofotométricas utilizables en un intervalo de concentraciones similar a la espectrografía. La fluorescimetría permite la determinación de  $10^{-9}$  a  $10^{-10}$  g de algunos elementos.

Porcentajes inferiores, son determinables por -- métodos catalíticos y biológicos y métodos basados en la utilización de radionucleídos. Con los primeros se han determi-

nado ( p. e. ) cantidades de elemento de hasta un  $10^{-10}$  %. En métodos radioquímicos se trabaja facilmente con tantos por ciento de  $10^{-6}$  -  $10^{-8}$ , de algunos elementos. Algunas técnicas, como la captura de electrones, la espectrofotometría de absorción atómica con atomización electromagnética, cromatografía de gases, espectrometría de activación neutrónica, etc., son capaces de manejar partes por billón ( americano ) o, incluso, menores (111, 120).

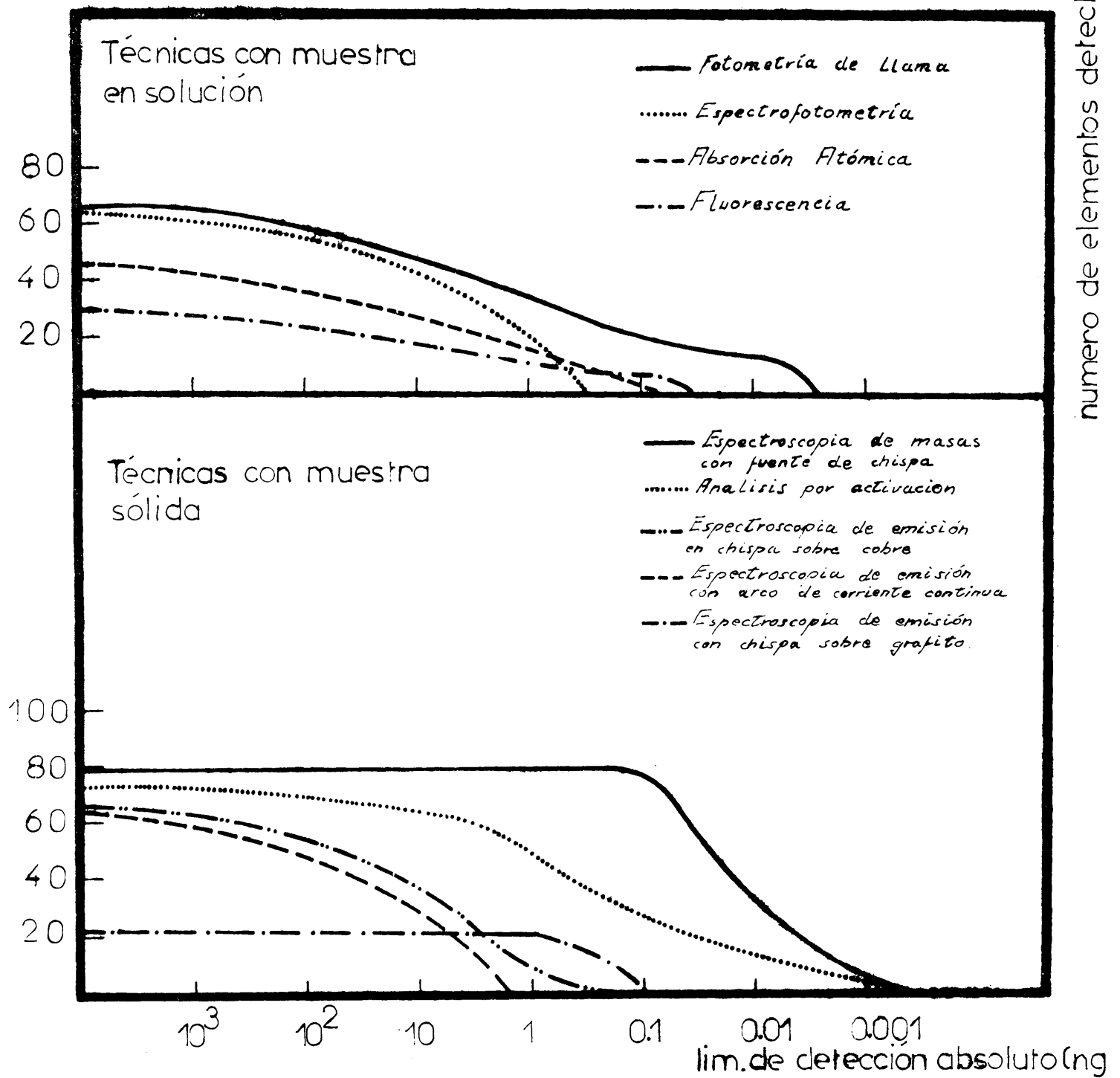
El análisis de ultratrazas permite, incluso, -- determinar cantidades de  $10^{-12}$  -  $10^{-14}$  g de metales, por --- ejemplo utilizando la espectrometría de masas con formación previa de quelatos (121), y otros muchos que, constantemente, vienen publicandose en la literatura especializada y que son la mejor prueba de la importancia y actualidad que el -- análisis de trazas posee.

En la Figura 9 se ha reproducido una representación esquemática, comparativa, de diferentes técnicas de determinación de trazas, utilizadas actualmente.

El problema de la elección del método de análisis a utilizar en cada caso concreto, depende, a menudo, de factores tales como, el equipo disponible, número de muestras a analizar, consideraciones de espacio y tiempo y, por supuesto, parámetros mucho mas científicos.

En el momento actual, las técnicas analíticas -- mas generalmente utilizadas en el análisis de trazas metálicas en matrices orgánicas son : la espectrofotometría de -- absorción visible-ultravioleta, la espectrofotometría de absorción atómica, la fotometría de llama, la polarografía y en menor escala, debido principalmente a su mayor costo, la espectrografía de emisión, cromatografía gas-líquido, voltametría de redisolución anódica, espectrometría de activación

FIGURA 9



numero de elementos detectables

Sensibilidades de algunos métodos de análisis (112)



neutrónica, fluorescencia de rayos X, electrodos selectivos, etc., ( el orden dado aquí, a estos últimos es, lógicamente arbitrario ) (119).

#### I.4.3.- METODOS ESTADISTICOS DE INTERPRETACION DE RESULTADOS.

Cuando una determinación es efectuada numerosas veces en las mismas condiciones los valores obtenidos como resultado en las diferentes determinaciones, se reparten -- según las leyes del azar, alrededor de un valor real, de -- tal forma que las diferencias entre los primeros y este último constituyen los llamados errores de medida.

Estos valores, pues, se distribuyen según la -- curva de Gauss, cuya forma será dependiente de la variabilidad de los resultados obtenidos. Si en la representación -- gaussiana tomamos la mitad de la altura y trazamos perpendiculares al eje de abcisas, estas proyecciones establecen un intervalo conocido como "desviación típica". Este valor del intervalo es un dato muy útil en manos del analista y le -- permite caracterizar la "reproducibilidad" de los resultados de un análisis y, por tanto, de la "precisión" obtenida en la determinación.

La expresión matemática de este parámetro es:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x - x_0)^2}{n - 1}} \quad [1]$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum \epsilon^2}{n - 1}} \quad [2]$$

$$\sigma' = \frac{\sigma}{x_0} \cdot 100 \quad [3]$$

donde:  $\sigma$  = desviación típica de la determinación.

$\sigma$  = desviación típica relativa media ( expresada en % )

$x$  = resultados obtenidos en las diferentes medidas.

$x_0$  = valor verdadero de la magnitud medida ( valor -- que no puede conocerse por lo que se utiliza el valor medio de todas las medidas como "valor -- mas probable" ).

$n$  = número de grados de libertad o número de medidas efectuadas.

$\epsilon$  = error absoluto en cada medida.

También es interesante para el analista el conocimiento del "intervalo de confianza" permitido, para el que el error absoluto en la determinación quede comprendido en un cierto margen, lo que permite discernir el número de medidas que deberá efectuar para conseguirlo.

La aplicación del método estadístico, sin embargo, no proporciona ninguna información sobre la "exactitud" de la determinación y no resulta afectado por errores sistemáticos, interferencias debidas a otros elementos, factores particulares, etc. La exactitud de un método de análisis -- debe ser controlada por medio de patrones sintéticos, técnicas de patrón interno o por medio de algún otro método de análisis, en comparación con el utilizado y en algunos ca--

sos, mediante representaciones gráficas, como la de Ringbom (111,122,123).

La desviación típica de un método de análisis es la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de las desviaciones típicas de cada una de las fases del proceso:

$$\sigma_t = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2 + \dots} \quad [4]$$

En esta expresión es fácil apreciar que si uno de los términos ( $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ , etc.), es sensiblemente mayor -- que los restantes, éstos no tienen significación en el resultado total para la determinación (124).

Este hecho adquiere una importancia significativa en el análisis de trazas, donde, por lo general, los mayores errores suelen cometerse en las fases intermedias del proceso, esto es, en la puesta en disolución, tratamiento y aislamiento del elemento, errores, las más de las veces, -- muy superiores a los propios del sistema de medida instrumental. Teniendo esto en cuenta, resulta obvio que, en general, no sea necesario standarizar las soluciones (siempre y cuando se haya partido de sales lo suficientemente puras o patrones) y en ocasiones, es inútil el pretender una determinación instrumental, costosa y complicada, cuando en fases anteriores los errores acumulados han superado ya los errores propios de métodos de medida mas asequibles.

Esto también viene a resaltar la necesidad de un control estadístico, no solo en los resultados finales sino, en todas las operaciones previas y particularmente en aquellas que suponen manipulaciones y transferencias de muestra

que, por lo usual, suponen un mayor riesgo de errores, a -- fin de obtener resultados fiables.

Es necesario, así mismo, resaltar que si bien, los errores cometidos en el análisis de trazas son mayores que en análisis de macroelementos, la incidencia es, en -- general, mucho menor, y así en el trabajo de trazas, es posible manejar valores afectados de errores del 15 - 20 % , sin que esto suponga una merma excesiva en la bondad de las determinaciones.

#### I.4.4.- PROBLEMAS DE CONTAMINACION.

Entre los problemas generales, concernientes al análisis de trazas es necesario hacer una mención especial - acerca de los riesgos de contaminación. La contaminación por diversas vías sobre las muestras es, de hecho, una fuente -- importante de errores, que condicionan los resultados fina-- les del análisis, por lo que deben ser efectuados controles y precauciones rigurosas.

Las principales fuentes de contaminación en la - búsqueda y determinación de elementos traza son:

- .- la contaminación en el momento de tomar la muestra.
- .- la contaminación por el material, reactivos y productos empleados en el curso del análisis.
- .- la contaminación por la atmósfera del laboratorio y por parte de los operadores.

Estas fuentes son discutidas, brevemente, en --  
los siguientes epigrafs.

#### I.4.4.1.- CONTAMINACION DE LAS MUESTRAS.

La muestra, en el momento de su obtención, debe estar exenta de suciedad, polvo, humedad, grasa y en fin, de forma general, de todo cuerpo extraño, susceptible de alterar la composición del medio estudiado. Puesto que en todos los casos es necesario utilizar un determinado material para la obtención de la muestra, conviene elegir dicho material en función de los elementos que se pretende determinar, así los útiles de hierro, acero, latón, metal galvanizado o niquelado, etc., deben ser evitados si en el análisis es necesario determinar Fe, Cu, Sn, Ni, etc. Una vez tomada la muestra debe ser secada y almacenada en desecador sobre sílice o ácido sulfúrico para evitar el depósito de polvo, -- etc, durante el almacenamiento.

Si es necesario transportar la muestra al laboratorio es preciso proveer un embalaje adecuado. Es cómodo, en este sentido, y para materiales sólidos utilizar sacos de -- tela, papel o plástico, aunque la tela y el papel deben ser utilizados con prudencia ( es posible localizar en estos materiales del orden de 2000 ppm de Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn y 100 ppm de Ag, Be, Co, Ga, Mo, Sn, Sr, V y Zr (125)), pues -- el simple contacto de la muestra pulverizada con el embalaje puede suponer una contaminación significativa. Los sacos o -- envases de material plástico y particularmente de polietileno son los mas recomendados con estos fines, pues en su composición entran generalmente, elementos tales como Ag, Al, B, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Si y Zn, en proporciones inferiores a 1 ppm (126).

La conservación de productos líquidos es, en -- ocasiones, difícil pues en este caso, se producen ( o pue-- den producirse ) dos procesos contrarios; por una parte diversos elementos pueden pasar del recipiente a la solución, lo que dará lugar a resultados por exceso; por otra algunos elementos de la solución pueden ser adsorbidos por las pare-- des del recipiente , dando como resultado valores por defec-- to. El segundo de estos procesos, es de gran importancia y así, según los resultados de Thiers (126), una solución de Au, Mn, Mo, Ni, Pt, Ru, Ti y V de 10 mg/l, en cada uno de -- los elementos, en medio ClH 6%, conservada en un frasco de vidrio, no arroja al cabo de 75 días, sino 1 mg/l de cada -- elemento. Por el contrario, las adsorciones sobre las pare-- des son despreciables en recipientes de polietileno, cloru-- ro de polivinilo, etc., excepto en el caso del Hg.

En este caso, y según los datos publicados re-- cientemente por Lo y Waif (127), por medio de Hg marcado, -- las soluciones acuosas muy diluidas, neutras de Hg almacena-- das en frascos de polietileno, pierden en el corto espacio de 21 días el 95 % del Hg original. Estas pérdidas se pro-- ducen aproximadamente en un 77 % por adsorción en las pare-- des del recipiente y en un 18 %, por volatilización ( este 18 % era detectado en los tapones que no estaban en contac-- to con la solución).

Según estos mismos autores, la adición de  $\text{NO}_3\text{H}$  reduce las pérdidas a un 16 % y la adición de dicromato -- potásico en pequeñas cantidades, a un 25 %. Combinando la -- acción de estos dos estabilizadores las pérdidas se reducen a un  $2 \pm 1$  %.

Es muy posible que el Hg no sea la única excep-- ción de este tipo y, en la actualidad, vienen siendo reali-- zados estudios similares en otros elementos. No obstante, y

por el momento, los envases de polietileno siguen siendo -- los mas adecuados para el almacenamiento de las soluciones metálicas diluidas y muestras líquidas.

#### I.4.4.2.- CONTAMINACION POR LOS REACTIVOS Y MATERIAL DE LABORATORIO.

En principio, es necesario admitir la posibilidad de un aporte potencial de elementos, debido a impurezas en todos los reactivos que entran en juego durante el análisis.

El agua, a menudo, utilizada en grandes cantidades en los procesos de preparación de las muestras y separación de elementos, preparación de soluciones, lavado del material, etc., debe ser cuidadosamente controlada y purificada.

Los dos procedimientos para la purificación del agua son, la destilación que, en general, debe efectuarse -- por duplicado o triplicado en recipientes y destiladores -- contruidos en vidrio pyrex o, mejor aún, en cuarzo ( con -- el inconveniente en estos últimos de ser mucho mas costosos), o el cambio iónico, con lechos mixtos de resinas, proceso, normalmente, mas rápido y menos costoso. Pinta (111), recomienda preferentemenete este segundo procedimiento, basandose en los datos de Thiers (126), pero actualmente suele preferirse la combinación de ambos métodos ( pasar agua bides-- tilada en vidrio pyrex por un lecho de resina mixto o vice-- versa ), método que, seguído en nuestro caso, será descrito -- en la correspondiente sección de la Parte Experimental.

Los ácidos, en ocasiones, pueden aportar cantidades considerables de trazas metálicas, incluso los calificados como p.a., por lo que, en algunos casos, resulta conveniente una purificación previa de dichos reactivos, que es generalmente efectuada por destilación en cuarzo. No obstante, hoy en día, es posible la adquisición de ácidos ( y otros reactivos ), "supra-pur", que no precisan de tratamientos ni purificaciones previas, e incluso, determinadas marcas proveen ácidos p.a., con suficiente garantía para no detenerse a su purificación.

De forma general, todo reactivo debe ser controlado analíticamente antes de su utilización en análisis de trazas y purificado si es necesario, por métodos como la destilación, sublimación, extracción con disolventes orgánicos, electrodeposición, recristalización, etc. De la misma forma citada, en el caso de los ácidos, es posible la adquisición de reactivos de pureza "espectroscópica", que lógicamente no precisan purificación ninguna.

Dependiendo de la técnica de medida utilizada, debe ser prestada mayor o menor atención a unos y otros reactivos ( p.ejem. los electrodos en espectrografía de emisión, el mercurio en polarografía, etc. ).

El material de laboratorio en contacto con la muestra, ya sea en su estado inicial o durante la preparación o determinación de ésta, debe mantenerse rigurosamente limpio y construido en un material compatible con la naturaleza de la muestra y los elementos analizados. Se debe distinguir, por una parte, los instrumentos de laboratorio ( balanza, morteros, tamices, horno, placa calefactora, baño maría, etc.) y los recipientes de vidrio, sílice, etc., destinados a la ejecución de las preparaciones y reacciones preliminares a la determinación propiamente dicha.



La muestra, normalmente, debe sufrir inicialmente una serie de procesos y tratamientos físicos como son, - el secado, triturado, tamizado, etc. El secado ha de efectuarse en una estufa bien ventilada y de forma que séan minimizados los riesgos de contaminación por polvo, etc.

El triturado de la muestra es una de las fuentes de contaminación mas significativas, por lo que debe evitarse cuando no sea realmente necesario, y si lo es, los materiales para su realización deben ser elegidos cuidadosamente, descartando, en general, aquéllos fabricados en metal - (acero, latón, etc.). Los morteros de ágata son, normalmente, indicados con estos fines y la única contaminación posible, en este caso, es la debida al silicio, aunque no son adecuados para materiales dispersos en medios líquidos. También son utiles, en este sentido, los morteros con martillos o - bolas de carburo de wolframio.

También son causa de contaminación importante -- los tamices, por lo que deben ser evitados, excepto cuando sea estrictamente necesario, en cuyo caso son utilizables -- los contruidos en acero inoxidable o en nylon.

Los hornos utilizados deben estar, preferiblemente, contruidos en sílice fundida y la calefacción debe ser eléctrica, evitando al mismo tiempo, que en la carcasa exterior existan accesorios o componentes en Cr, Ni, Zn, Cd, etc., ( el acero inoxidable y el aluminio son los más adecuados ).

Las placas calefactoras deben estar contruidas en aluminio o aleación de aluminio-magnesio, para evitar - la corrosión por vapores ácidos, los baños maría clásicos, contruidos en cobre deben ser completamente descartados y - es mejor utilizar aquéllos contruidos en acero inoxidable

con la placa superior de vidrio pyrex y es necesario, así mismo, tener precaución con los baños de arena, pues el -- polvo que desprenden puede ser una fuente importante de -- contaminación.

La contaminación por pipetas, vasos, matraces, etc., puede ser reducida hasta niveles insignificantes mantenién<sup>do</sup>las con limpieza escrupulosa y al abrigo de la humedad y el polvo.

La contaminación por cápsulas de porcelana, cri<sup>so</sup>les, etc., depende de las operaciones en que éstas sean aplicadas, y en nuestro caso, el punto mas conflictivo lo -- supone su utilización en los ataques de muestras orgánicas que serán discutidos en una sección posterior.

Respecto a las botellas de vidrio, polietileno, etc., son igualmente, aplicables las consideraciones efec--tuadas en la sección precedente ( I.4.4.1. ). El caucho de tubos, tapones, agitadores, etc., puede suponer la contami--nación por cantidades apreciables de Zn por lo que, en gene--ral, deben ser utilizados otros materiales como polietileno o teflón.

#### I.4.4.3.- CONTAMINACION EN EL LABORATORIO Y POR PARTE DEL OPERADOR.

Las fuentes de contaminación debidas a la atmós--fera del laboratorio, en el que son llevados a cabo los aná--lisis, son numerosas y variadas.

Toda operación o tratamiento físico-químico, -- efectuado al aire libre, puede suponer contaminación, si la atmósfera está polucionada.

En primer lugar, el suelo, paredes, techo, muebles, etc., del laboratorio deben ser mantenidos rigurosamente límpios y el polvo debe ser regularmente aspirado y evacuado. Los detergentes deben ser utilizados con prudencia, -- la contaminación es posible no solo por el polvo sino por una falta de aclarado conveniente.

La pintura y revestimiento de los muros y techos pueden ser, así mismo, una fuente de contaminación. Numerosas pinturas contienen notables cantidades de Ba, Pb, Sb, -- Ti, Zn, etc., susceptibles de polucionar la atmósfera del laboratorio. Nitchell (125), recomienda la utilización de -- pinturas a base de resina epoxi amidada.

También es posible la contaminación de la atmósfera del laboratorio por las actividades de laboratorios -- vecinos o a la proximidad de chimeneas, etc., por lo que -- los laboratorios dedicados al análisis de trazas deben estar destinados (a ser posible) únicamente a esta actividad y convenientemente aislados de otros, procurando que quede bien ventilado para evitar el efecto de contaminación por -- vapores metálicos en el laboratorio mismo.

Todos los factores descritos en esta y anteriores secciones implican evidentemente otro factor fundamental de contaminación como es el debido al operador o al personal del laboratorio. La meticulosidad del operador es una característica que, si bien es común a todos los procesos -- analíticos, debe ser en el caso del trabajo analítico con -- trazas, llevado hasta sus últimos términos.

La limpieza es la primera condición exigida en este sentido. La manipulación de productos tales como, polvos de belleza, etc., a base de titanio, zinc, boro, magnesio, etc., debe ser, rigurosamente evitada. Así mismo, y en lo posible debe evitarse el fumar en el laboratorio o en todo caso, no hacerlo en las proximidades de la experiencia y recoger las cenizas en recipientes cerrados, para así, evitar su posible dispersión en la atmósfera.

En definitiva, y a modo de resumen, ha de decirse que si bien, los riesgos de contaminación son numerosos - en el trabajo analítico con trazas son, como compensación -- previsibles y en su gran mayoría, como hemos visto, evitables. De una forma general las causas de error provenientes de una contaminación cualquiera, pueden ser fácilmente puestas de - manifiesto y compensadas, mediante la ejecución de un ensayo "testigo" o ensayo en "blanco", que comprenda todas las operaciones del análisis sin la muestra o con una muestra sintética, "inerte", que no contenga el elemento traza a determinar.

#### I.5.- PREPARACION DE LA MUESTRA, DESTRUCCION DE MATERIA ORGANICA.

Tal y como se ha dicho anteriormente, en la inmensa mayoría de los casos las determinaciones de elementos traza no son posibles si éstas no son separadas de la matriz y en algunos casos, si la muestra no es puesta previamente en disolución. El proceso a seguir, como es lógico, depende principalmente de la naturaleza de la muestra considerada; -- sin embargo, y por razones obvias, únicamente se dedicará atención al caso de muestras orgánicas.

Los metales pueden estar presentes en las muestras orgánicas de origen natural en dos formas diferentes; -- por una parte pueden hallarse combinados químicamente con grupos orgánicos funcionales y alternativamente como sales inorgánicas, como resultado de adiciones durante su manufactura -- o resultado de contaminación. En cualquier caso, las cantidades de éstas, presentes en las muestras es siempre muy pequeña, y en la mayoría de los casos se hace necesaria la eliminación de toda o la mayor parte de la materia orgánica, previamente a la determinación final de los elementos de interés.

El problema fundamental que se plantea en este -- punto es la elección del método de mineralización (destrucción de materia orgánica y obtención de un residuo inorgánico conveniente), a utilizar de entre los diferentes que han sido -- desarrollados.

Normalmente, cada uno de estos métodos está más o menos indicado para un cierto tipo de materiales, fundamentalmente en función del mayor componente orgánico (carbohidratos, grasas, proteínas, etc.) y es, en general, según este --

criterio como deben ser seleccionados los métodos de ataque y mineralización, en el momento de afrontar un problema particular.

Todos los métodos ofrecidos al analista, con estos fines, tienen sus ventajas e inconvenientes particulares y es generalmente atendiendo al carácter (volatilidad, formación de compuestos insolubles, etc.) del elemento a determinar, lo que impone los imperativos y condiciones en la elección.

A este respecto han sido publicados diversos e interesantes trabajos de revisión, mereciendo ser destacados entre ellos los de Gorsuch (128), Middleton y Stukey -- (129) y Roche (130), así como los publicados por el Analytical Methods Committee (131), y la Asociación of Official -- Agricultural Chemists (132) siendo además, enorme el número de trabajos publicados sobre la determinación de uno o varios elementos metálicos (o no metálicos), en las más diversas matrices orgánicas, y que como es lógico dedican una especial atención al proceso de destrucción de la materia orgánica en las muestras.

Los métodos más comunmente utilizados, con estos fines, pueden ser clasificados en dos amplios grupos, -- como son:

- .- Métodos por vía seca
- .- Métodos por vía húmeda.

Estos dos grupos y especialmente el segundo, comprenden una apreciable cantidad de variantes y algunos de -- los métodos empleados no encajan, a veces, netamente en uno de ellos, existiendo numerosos con carácter simbiótico entre ambos.

En las siguientes secciones se procederá a pasar revista de forma breve a estas variantes prestando únicamente una mayor atención a aquellos que han sido utilizados en nuestro caso (frasco de Schöniger, mezcla sulfonitrato-perclórica y reactivo de Fenton), limitando la discusión en el resto a una visión de tipo general, enriquecida con una abundante bibliografía al respecto.

#### I.5.1.- METODOS DE MINERALIZACION POR VIA SECA.

La combustión seca es un método frecuentemente utilizado (o al menos lo ha sido hasta hace pocos años), y es el medio más elemental para la destrucción de la materia orgánica de cualquier procedencia. Su sencillez es extrema y su factor más crítico es la temperatura a la que la operación debe realizarse con vistas a la prevención de posibles pérdidas por volatilización o por formación de compuestos insolubles. La temperatura de 500-550°C. representa el valor de esta variable a fin de conseguir una combustión completa y que ésta sea llevada a cabo en un tiempo razonable; mayores temperaturas, son causa de pérdidas por volatilización de algunos elementos como Hg, As, Zn, Cd, etc., temperaturas inferiores dilatan de forma extraordinaria al proceso.

Según el elemento a determinar los diversos investigadores han publicado resultados (en muchas ocasiones contradictorios) sobre la temperatura de calcinación, así como sobre los tipos de recipientes a utilizar para la muestra y la adición de ciertos reactivos coadyuvantes de la calcinación.

El problema se complica porque en algunos trabajos (particularmente en aquellos publicados antes de 1955) no se cita específicamente la temperatura de opera-

ción y se refieren, en su lugar, términos como "rojo vivo" - "rojo mate", "rojo bajo", "rojo oscuro", etc., terminología, ésta, ciertamente poco científica ya que no induce sino a --- errores.

Según el Analytical Methods Committee (131), el método de calcinación es aplicable para la determinación de los elementos más comunmente usuales, con la excepción de Hg, y As. Se recomienda que la calcinación sea lenta y la temperatura lo más baja posible. La presencia de cantidades apreciables de halógenos en las muestras, produce pérdidas por volatilización en metales tales como, Zn, Sn o Sb, pérdidas que, pueden ser evitadas asegurando un residuo alcalino.

El método tiene como ventajas, la poca atención que requiere, así como la posibilidad de mineralizar grandes cantidades de muestra (decenas de gramos), o incluso, si es necesario, añadir nuevas cantidades de muestra sobre las cenizas y continuar la calcinación, totalizando de esta forma grandes cantidades de materia mineralizada. El método seco presenta como ventajas adicionales los bajos valores en los blancos, consecuencia de la ausencia (total o casi total) de necesidad de reactivos, y resulta especialmente indicado cuando no se puede utilizar  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (p.e. en la determinación de Pb en materiales con alto contenido en metales alcalinotérreos cuyos sulfatos coprecipitan al Pb).

Por el contrario, adolece este método de una serie de inconvenientes tales como son, la incompleta recuperación de los metales en los numerosos casos en los que las cenizas finales no son totalmente solubles en los ácidos minerales, normalmente usados; un excesivo calentamiento insolubiliza determinados elementos (p.e. el Sn), así como las masas espumosas que se forman en muchos materiales que impiden la salida del  $\text{CO}_2$  y ocluyen partículas de carbón.



Las pérdidas por volatilización de algunos elementos, así como la producción ocasional de gases venenosos (p.e. en materiales derivados de la goma, CNH, etc.), y la posibilidad de explosiones (p.e. en compuestos nitrogenados) son también desventajas a considerar en esta técnica de mineralización.

La calcinación puede ser directa o mezclando a la muestra ciertas sustancias, como: óxido magnésico, carbonato sódico, ácido sulfúrico, etc.), cuya misión es la de facilitar la combustión y oxidación de la materia orgánica así como, evitar la formación de compuestos insolubles, alcalinizar el residuo, etc.

Uno de los puntos más conflictivos, sin duda, - en lo que a la técnica de calcinación se refiere, es el tipo de recipiente a utilizar y, sobre todo, las posibles pérdidas de elementos.

Respecto a la primera cuestión, han sido utilizados con estos fines, crisoles de sílice, porcelana, diversos materiales refractarios, vidrio pyrex, platino, etc., sin que los diversos autores coincidan en cuál es mejor de ellos (si la calcinación se ayuda mediante  $\text{PO}_4\text{Na}_3$  ó  $(\text{NO}_3)_2\text{Mg}$  el vidrio puede ser atacado; el cuarzo produce óxidos y el platino puede resultar aleado con trazas metálicas). Según Reiman y Minot (133), el problema de los contenedores, es la cuestión más crítica pues, incluso cuando el platino es útil su precio no permite el realizar grandes series de ataques (lo que unido al considerable tiempo invertido en cada uno supone un serio inconveniente. Con respecto a la sílice, Comrie (134), observó la aparición de pérdidas en el contenido en Cu al mineralizar leche por el procedimiento de "cenizas sulfatadas" (adición de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  previa a la calcinación).

Respecto a las "pérdidas", la controversia entre los distintos analistas no ha llegado a su fin, aún en nuestros días y así, en el trabajo de Middleton y Stuckey - (129), pueden encontrarse del orden de medio centenar de citas bibliográficas, concernientes al método, en algunas de las cuales se afirma la validez y aplicabilidad general de la técnica, mientras en el resto se descarta total o parcialmente.

Posteriormente a esta revisión (1953), la controversia continúa y así Maier y Bullock (135), calcinaron a 475-500°C vegetales disolviendo después las cenizas en  $\text{NO}_3\text{H}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{ClO}_4\text{H}$ , para la determinación de Zn. Sirois (136) determinó por polarografía Cu, Zn y Mn, en plantas calcinadas a 500°C en vasos pyrex disolviendo las cenizas en  $\text{ClH}$ , - Middleton (137), utilizó la calcinación y disolución de las cenizas en agua régia como paso previo a la determinación - de Cu en plantas. Abson y Lipscomb (138), encontraron satisfactoria la técnica (calcinación a 550°C + solución de ---  $\text{CO}_3\text{Mg}$ ), para la determinación de Pb y Cu en una amplia variedad de productos alimentarios. Similares resultados han sido publicados para el Zn por Francis y Pilgrin (139), y - para Mg en plantas por Bradfield (140). En la determinación de Co en plantas y tejidos animales, Jago y colaboradores - (141), aunque utilizan la vía húmeda afirman que en la calcinación a 550°C no existen pérdidas de Co, en contra de lo - afirmado por Hixox (142). Incluso Bird y Fountain (143), - han determinado azufre en algunos materiales biológicos -- por calcinación a 550°C durante cinco horas con  $\text{CO}_3\text{HNa}$  y -  $\text{Ag}_2\text{O}$  en proporción 25:1.

La vía seca era admitida por la Association of Official Agricultural Chemists para la determinación de Pb y F (144) y ha sido también recomendada por el Analytical - Methods Committee para la determinación de Pb y Cu (145), - aunque en este último se recomienda la no utilización de --

crisoles de porcelana pues existe peligro de contaminación de la muestra. El método es incluso "método standard" para diversos países en diferentes materiales (146). Según Gorsuch (147), por el contrario, en presencia de cloruro las pérdidas de Pb y Zn son importantes.

Raaphorst y colaboradores (148), afirman que no existen pérdidas para Co ni Zn, incluso calcinando a 1000°C y según Koirttyohann y Hopkins (149), las pérdidas son más importantes por retención en las paredes del crisol, que -- por volatilización. Los estudios más completos en este sentido han sido, sin duda, los de Gorsuch (150), y Hamilton y colaboradores (151), para As y Zn.

Vemos pues, que a pesar del tiempo transcurrido y el gran número de estudios realizados, el método continúa siendo tema de polémica entre investigadores a pesar de lo cual y paulatinamente ha sido sustituido por otros -- utilizándose de una forma relativamente escasa en la actualidad.

Lo dicho hasta el momento se refiere al método de calcinación por vía seca más simple y clásica (la muestra es calcinada en un recipiente adecuado abierto y en una mufla en contacto directo con el aire), con sus numerosas -- variaciones, pre- y post- tratamiento con diferentes sustancias, etc.

Otra técnica de calcinación seca sustancialmente diferente la constituyen los métodos de combustión en -- recipientes cerrados con diferentes atmósferas más o menos oxidantes a presión o sin ella. De éstas las más utilizadas son las llamadas de "bomba" y sobre todo el "frasco de oxígeno" o "frasco de Schöniger" (152).

#### 1.5.1.1.- LA TECNICA DEL FRASCO DE OXIGENO.

En líneas generales el método consiste en la --- combustión de la muestra envuelta en papel de filtro y sujeta a una malla de platino conectada al tapón, en el interior de un matraz de vidrio en el que el aire ha sido desplazado por paso de una corriente rápida de oxígeno y en el que se han depositado unos mililitros de una solución, que, una vez efectuada la combustión, tendrá como misión el absorber los gases producidos en ésta. Dicha solución es por lo general, directamente analizable. El método es muy rápido y -- sencillo, siendo útil, tanto para muestras sólidas como líquidas.

La muestra se puede pesar directamente en un -- trozo de papel de filtro, sin cenizas, que posteriormente debe ser cuidadosamente doblado y fijado a la malla de platino, que sirve como soporte en la combustión y debe haber sido secada previamente. La forma y disposición de estos papeles ha sido representada en la Figura 10 . Otra posibilidad consiste en pesar la muestra en cápsulas de gelatina, - sin cenizas, que es posteriormente situada en el centro del papel y envuelta con éste, dejando hacia fuera la prolongación que há de servir de mecha en la combustión, tal y como se ha representado en la Figura 10.

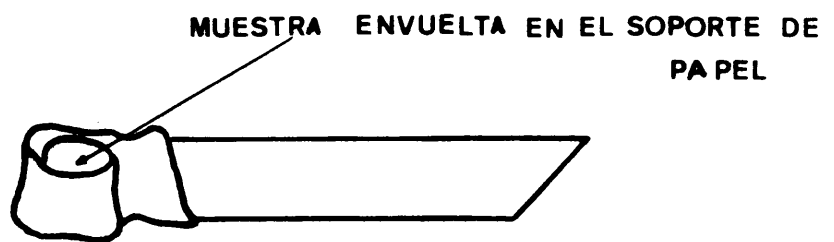
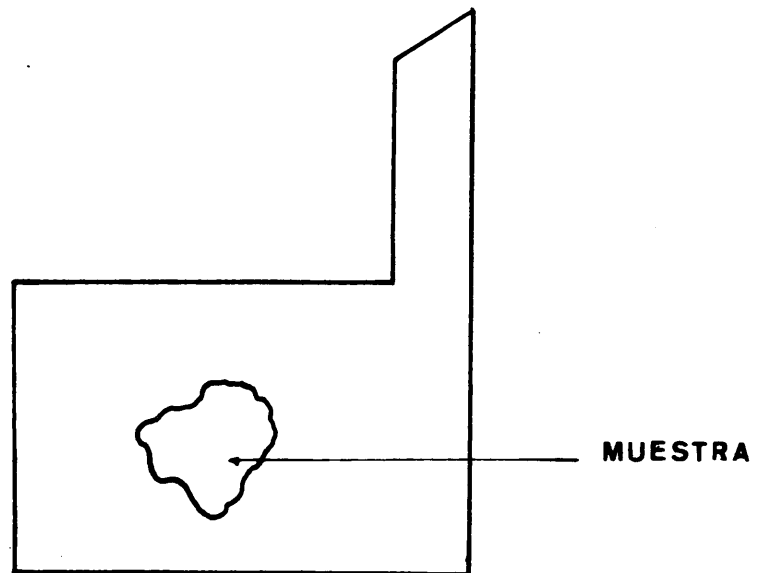
Con estos fines son útiles aquéllos papeles de filtro que son suministrados sin cenizas ( Schleicher y --- Schull n°589 ó n°1575 o los Whatman n°42, 44 ó 54 ). Para microanálisis es suficiente un cuadrado de 2.5 a 3 cm, con una extensión lateral de 3 cm aproximadamente. El papel de filtro puede ser sustituido por papel de cigarrillos, que consume menos oxígeno pero que muestra, sin embargo, un menor efecto como acelerador de la combustión y un mayor con-

tenido en cenizas, obteniéndose además, resultados variables en algunos casos, para los blancos. El papel arroz Rizla -- parece ser el de menor contenido en cenizas y mayor reproducibilidad en los blancos (153). Muchos laminados finos de polietileno o de celulosa, son excelentes sustitutos del papel de filtro, que es no obstante, satisfactorio y el más -- utilizado en el trabajo de rutina.

Los recipientes para muestras líquidas han sido, en ocasiones, fuente de controversia. Schoniger (152), pesó muestras líquidas de punto de ebullición superior a 100°C en capilares con un bulbo de paredes finas en el centro y -- que se sujetaba al papel y rompía inmediatamente antes de -- comenzar la ignición. Bennewidt (514), hizo notar que el calor de combustión servía para reventar el bulbo fino y que los líquidos volátiles de punto de ebullición no superior a 63°C pueden ser analizados de esta manera. Existe, en estos casos, evidentemente, el peligro de que algo del material a analizar quede en el capilar sin quemar, por lo que en general, se suelen utilizar contenedores orgánicos, que se queman completamente junto con la muestra ( cápsulas de gelatina o metilcelulosa, que dan blancos pequeños, constantes y, generalmente, despreciables en todas las determinaciones ).

Los líquidos de bajo punto de ebullición ( como - p. e.,  $\text{Cl}_4\text{C}$ ,  $\text{S}_2\text{C}$ , etc. ) pueden ser quemados de forma efectiva en contenedores fabricados con cinta de celulosa adhesiva y forrados de papel, de tal manera que con la cinta de celulosa se construye una pequeña concavidad en la que se inyecta la muestra y que una vez cerrada, es precintada y pesada. ---- Kirsten (155), analizó líquidos similares en capilares hechos con tubo quirúrgico de polietileno de varios diámetros ( 1 - 14 mm ), conteniendo una pequeña lana de algodón; una vez que la muestra ha sido inyectada, el tubo se cierra con un soldador engrasado con grasa de silicona. En ambos métodos el trozo de papel que hace las veces de mecha se sujeta de alguna forma al recipiente.

FIGURA 10



DISPOSICION DE LA MUESTRA

Otro procedimiento consiste en la supresión del recipiente. En este caso, se sitúa la muestra directamente sobre el papel de filtro que se pesa antes y después de --- impregnarlo con el líquido, suspendido del brazo de la balanza por medio de un clip. Después de pesada la muestra, - el papel se seca y dobla sujetandolo al soporte de platino y procediendo a la combustión. Este procedimiento ha sido - aplicado, particularmente al caso de determinaciones en aceites y fuel-oils, con muy buenos resultados (155).

La mineralización de las muestras cualquiera -- que sea su proceso de preparación, se produce por medio de la combustión de ésta en una atmósfera de oxígeno, mediante la cual, los elementos presentes en ella, pasan a sus estados de oxidación mayores y que en forma gaseosa ( óxidos vo látiles ) son absorbidos en una disolución apropiada.

El aparato en el que se lleva a cabo la opera-- ción y que ha sido representado esquemáticamente en la Fig<sup>u</sup>ra 11, junto con un aspecto de su utilización, consta de un matraz de vidrio de forma trococónica con tapón de vidrio y justa esmerilada, en el extremo inferior del cual, se halla inserta una extensión de alambre de platino. Al final del - alambre se sujeta una malla oblonga de platino que actúa -- como soporte para fijar el recipiente contenedor de la muestra, tal y como se indica en la Figura 11. La parte superior del frasco tiene un ensanchamiento en forma de copa que permite, una vez efectuada la combustión, cerrarse herméticamente el sistema mediante un tapón hidráulico, para evitar --- cualquier tipo de fuga de los gases formados.

El tamaño de la extensión y malla de platino se adaptan en función del tamaño del frasco de forma que la muestra quede situada, aproximadamente, en el centro del matraz durante la combustión.

El dispositivo mas simple puede ser construido con una malla standard, cortando el tamaño adecuado en que se sueldan 4 - 5 cm de alambre de platino, lo cual, economiza platino y confiere al dispositivo mayor flexibilidad que si la malla se suelda directamente al tapón de vidrio ( el alambre debe ser lo suficientemente grueso, 0.5-1 mm de diámetro, como para resistir perfectamente la agitación y el calentamiento ).

La malla de platino debe ser tal que el oxígeno tenga libre acceso a la muestra y, además, que las partículas de ésta, quemadas, no puedan caer a través de ella a la disolución. El alambre que constituye la malla debe ser lo suficientemente fino como para que no se disipe demasiado calor en la zona de combustión. Comercialmente se suele emplear un reticulo de 36 mallas para los propósitos generales. Para microanálisis es suficiente, una malla plegada de 1.5 a 3 cm, soldada en el extremo de un alambre de 4 cm a lo largo del eje central, siendo necesarios tamaños de malla mayores, para mayores cantidades de muestra.

Un alambre de platino de forma espiral o de grapa ( forma de "clip" ), puede reemplazar a la malla de platino (156).

Otros metales no son recomendados por la bibliografía, pues al parecer, existe un efecto catalítico por parte del platino y, además, debido a las altas temperaturas que se desarrollan en la zona de combustión serían fácilmente atacados por determinadas sustancias, lo que falsearía los resultados y a la larga, destruiría el soporte.

Una copa de platino de dimensiones adecuadas ha sido utilizada para el trabajo con muestras líquidas ( aceites y otros líquidos orgánicos ) (157). Archer (158) situó



la muestra en una plataforma de platino soportada por varillas de vidrio, pero obtuvo, ocasionalmente, residuos carbonosos, lo cual indica combustiones incompletas.

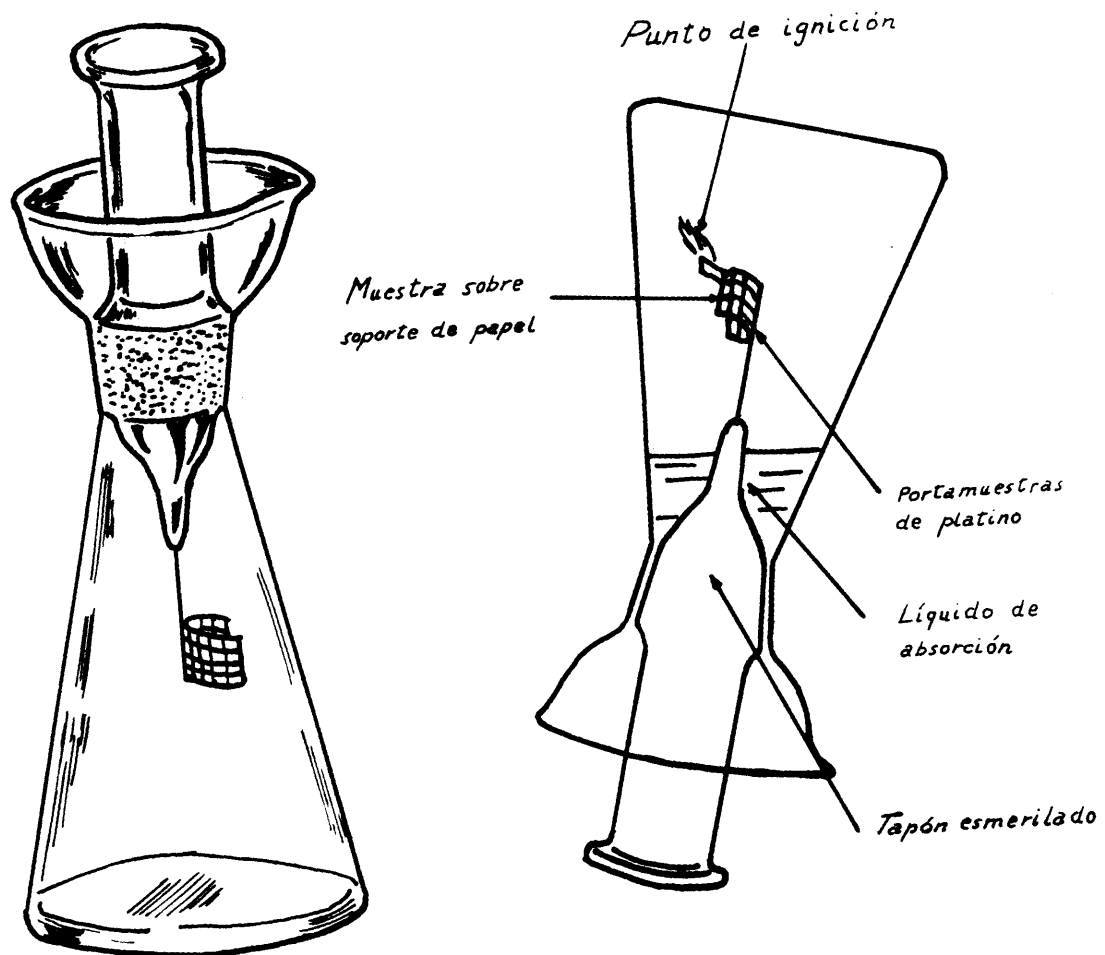
Cuando se trabaja con materiales que tienen un apreciable contenido en arsénico, no es posible utilizar soportes de platino debido al ataque que, éste sufre por parte del elemento, con formación de arseniuro de platino, proceso que, estudiado por Belcher, McDonald y West (159), se ha comprobado, se produce, incluso, en las condiciones más oxidantes, obtenidas cuando el papel a quemar se impregna, previamente, en nitrato potásico.

Para solventar este problema se ha recurrido a la utilización de soportes de vidrio o sílice de distintos diseños, según los autores (160), aunque, en la mayoría de los casos han sido utilizados soportes en forma espiral.

Este tipo de soportes carecen del efecto catalítico del platino por lo que, en general, son menos efectivos. En determinados casos pueden ser sustituidos por soportes de platino "fósforo-resistentes" (161), aunque, usualmente es preferible el vidrio o la sílice.

El proceso de quemado de las muestras se realiza con el matraz en posición invertida, como se vé en la Figura 11. El tamaño del matraz no debe ser mucho mayor de lo necesario para que la combustión proceda, sin que la llama toque el vidrio de las paredes, en cuyo caso se obtienen resultados sistemáticamente bajos; por otra parte el tamaño depende de la cantidad de muestra tomada para el análisis. Un matraz de 250-300 ml apropiado para la combustión de cantidades de muestra no superiores a 25 mg; un frasco de 500 ml para muestras de 50-60 mg y con un matraz

FIGURA 11



FRASCO DE SCHÖNIGER

de 1000 ml se pueden quemar cantidades de muestra de hasta 150 mg. La anchura del matraz debe ser suficiente para que el material sea completamente quemado.

Algunos autores han preferido utilizar un frasco de yodo, en vez de un matraz Erlenmeyer ordinario, que también, puede ser sustituido por un embudo de decantación modificado, lo cual resulta ventajoso cuando la solución debe ser transferida para la determinación final.

Existen citas en la bibliografía (161,162), sobre sistemas eléctricos de ignición ( e incluso pueden ser adquiridos comercialmente estos sistemas ), en los cuales el papel portamuestras es incinerado por medio de una pequeña espiral calefactora o por medio de chispas de un generador de alta frecuencia, después que el matraz ha sido cerrado.

Estos métodos de ignición automática, presentan ventajas aplicados a compuestos térmicamente inestables que pueden así, ser quemados en un sistema cerrado y la combustión ser iniciada por control remoto, detrás de una pantalla de seguridad. A pesar de esto, utilizando el método usual de prender la mecha a la llama de un mechero, el calor no alcanza la muestra hasta que el tapón no está ya ocupando su lugar en el frasco, ( en el caso de materiales muy volátiles, el proceso puede prolongarse aún mas, humedeciendo, ligeramente, la parte intermedia de la prolongación del papel que actúa como mecha ).

Numerosos autores han recomendado el uso de gafas de seguridad, lo cual, es siempre conveniente en el trabajo de laboratorio, pero hasta la fecha no han sido comunicadas explosiones, y a pesar de que la combustión puede resultar, en ocasiones, muy espectacular, la operación es -

completamente segura, incluso en manos inexpertas. Parece ser, pues, que la utilidad real de la ignición remota reside en la determinación de carbono, en cuyo caso, es esencial quemar la muestra sola, pareciendo en las demás casos una complicación, costosa e innecesaria.

La mejor revisión bibliográfica sobre el método del "frasco", ha sido realizada por McDonald (163), ofreciendo en su trabajo una amplia serie de referencias (este trabajo ha servido de base a la discusión anterior) así como, las condiciones experimentales (soluciones absorbentes, etc.) para Cl, Br, I, S, F, P, As, B, C y metales como Zn, Cd, Mg, Hg, Pb, etc.

Con posterioridad al trabajo de McDonald un buen número de publicaciones, reflejan la utilidad del método, -- particularmente, para la determinación de F (164,165) y halógenos (166), fósforo (167) y, mayormente, azufre (168,169), y en menor proporción, para la determinación de metales (170).

#### I.5.2.- MÉTODOS DE MINERALIZACIÓN POR VIA HUMEDA.

Son, probablemente, los mas universalmente utilizados actualmente, y sus numerosas variantes ofrecen un -- amplio espectro de posibilidades para la práctica totalidad de los materiales a mineralizar. En este caso la degradación oxidativa de los componentes orgánicos, viene a ser efectuada por la acción de ácidos minerales y donadores de oxígeno, a temperaturas moderadas, lo que evita la pérdida de los elementos más volátiles.

Las operaciones pueden ser llevadas a cabo en vasos de precipitados de tamaño apropiado a la cantidad de muestra que se pretende mineralizar y un buen número de investigadores han publicado trabajos sobre los aparatos a utilizar, para la realización del proceso (131, 147, 171,--172), en su mayor parte, dispositivos mas o menos complicados, derivados de los utilizados en ataques Kjeldhal.

Resulta difícil el establecer una clasificación de las posibles variantes de la técnica. La mas sencilla, -- parece ser la de Middleton y Stuckey (129), en función del ácido o ácidos utilizados.

I.5.2.1.- METODOS QUE HACEN USO DE LOS OXIACIDOS DEL CLORO  
( EXCEPTO  $\text{ClO}_4\text{H}$  ).

Estos son, probablemente, los mas antiguos en -- haber sido utilizados para la determinación de elementos en materiales biológicos (173), el  $\text{ClH}$ , el  $\text{ClOH}$ ,  $\text{ClO}_3\text{H}$  o derivados, han sido utilizados para diversos materiales y particularmente para Hg y otros metales. De todos ellos, el único -- que mantiene la atención de los analistas, actualmente es el ácido clórico, método desarrollado por Tuckerman y colaboradores (174), e incluso éste apenas es utilizado.

Estos métodos parecen, en general, poco satisfactorios, particularmente para algunos elementos, pues el uso de grandes cantidades de compuestos clorados aumenta el peligro de pérdidas por volatilización, existiendo un apreciable número de materiales que no son destruidos por los reactivos.

Otro inconveniente lo representa la preparación y conservación del reactivo, en el caso del ácido clórico (175, 7 )-- y la gran cantidad de sales presentes en el residuo final.- Algunos problemas pueden ser solucionados trabajando en --- bombas de Teflón (7).

#### I.5.2.2.- OXIDACION DIRECTA CON ACIDO PERCLORICO.

El ácido perclórico concentrado y caliente tiene un potencial fuertemente oxidante, por lo que resulta sumamente efectivo para la degradación oxidativa de la materia orgánica.

El  $\text{ClO}_4\text{H}$  ha sido ampliamente utilizado con estos fines, combinado con otros ácidos ( $\text{NO}_3\text{H}$ ), o con peróxidos ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), y en menor proporción aisladamente; tiene, sin embargo, un serio inconveniente y es la posibilidad de producción de explosiones más o menos violentas. Un buen número de investigadores y principalmente G.F.Smith (176,177), han defendido con entusiasmo la utilización del  $\text{ClO}_4\text{H}$  para la destrucción de la materia orgánica aunque, en ocasiones, han sido informadas experiencias desagradables con el reactivo (178). El método, a pesar de este inconveniente, ha sido muy utilizado. Tanaka y Kanamori (179), determinaron fósforo en materiales orgánicos, mineralizando las muestras con  $\text{SO}_4\text{H}_2$  y  $\text{ClO}_4\text{H}$ . Riley y Sinhasens (180), utilizaron  $\text{NO}_3\text{H}$  y  $\text{ClO}_4\text{H}$ , para la determinación de Cu en materiales biológicos; con la misma mezcla Dyvferman (181) determinó Tl. Allan (182), determinó, por este medio, Zn en materiales agrícolas. Middleton (183) azufre en plantas. Monk (184) lo utilizó para materiales celulósicos y afirma en su trabajo que los problemas de explosiones descritos, debidos al  $\text{ClO}_4\text{H}$ , se evitan añ---

diendo la muestra, disuelta en  $\text{NO}_3\text{H}$  caliente ( no más de  $90^\circ\text{C}$  ), en pequeñas porciones sobre el  $\text{ClO}_4\text{H}$  concentrado e hirviente, con lo que la oxidación es inmediata y nunca se llega a la sequedad, lo que evita las explosiones. En otras ocasiones son añadidos catalizadores al proceso. Así Lachica (185), utilizó para la mineralización de vegetales, mezcla de  $\text{NO}_3\text{H}$  y  $\text{ClO}_4\text{H}$ , adicionando metavanadato amónico y dicromato potásico. Norwitz (186) utilizó  $\text{NO}_3\text{H}$  y  $\text{ClO}_4\text{H}$  y  $(\text{NO}_3)_2\text{Mg}$  para la mineralización de propelentes y nitrocelulosa. ---- Chan y Riley (187), utilizaron la mezcla nitroperclórica para determinar Mo en materiales biológicos. Recientemente el  $\text{ClO}_4\text{H}$  ha sido utilizado con fines similares por Minzewsky - (188), Haddad (189) y Rooney (190), para la determinación, respectivamente de vanadio, molibdeno y bismuto, en plantas sangre y orina.

Asímismo, recientemente Martinie y Schilt (191) han estudiado la efectividad de la mezcla  $\text{NO}_3\text{H} + \text{ClO}_4\text{H}$ , --- para la mineralización de 85 especies orgánicas. Según sus resultados, tras la mineralización, aproximadamente la mitad de ellas conservan cantidades medibles de materia carbonosa al finalizar el proceso. Las sustancias mas difícilmente atacables por la mezcla nitroperclórica, son bien mineralizadas por medio de  $\text{NO}_3\text{H} + \text{SO}_4\text{H}_2 + \text{ClO}_4\text{H}$  (191).

#### I.5.2.3.- CALCINACION HUMEDA CON ACIDO SULFURICO.

Estos métodos pueden ser considerados como derivaciones mas o menos complicadas del procedimiento original de Kjeldhal (192), para la determinación de nitrógeno, en la que el agente oxidante activo era el  $\text{MnO}_4\text{K}$ . Actualmente son

preferidos oxidantes de carácter no metálico (  $\text{NO}_3\text{H}$ ,  $\text{ClO}_4\text{H}$  o su mezcla ), particularmente, cuando se trata de la determinación de trazas metálicas.

En el momento actual son diversos los métodos - que podrían quedar agrupados bajo este epígrafe y cuya característica común es la utilización de mayores o menores - cantidades de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ ; distinguiremos, por tanto, algunas de estas posibilidades.

#### I.5.2.3.1.- MÉTODOS QUE UTILIZAN $\text{SO}_4\text{H}_2$ Y $\text{NO}_3\text{H}$ .

El origen del método puede ser considerado en - el método de Newman (193), para la determinación de Fe en - proteínas, orina y materiales similares, en que se hacía -- uso de una mezcla de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  y  $\text{NO}_3\text{NH}_4$ , y en el que el último reactivo, fué pronto sustituido por  $\text{NO}_3\text{H}$ . Desde este momento, la mezcla de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  y  $\text{NO}_3\text{H}$  ( bien concentrado, o fumante ) ha venido siendo extensamente utilizada en la mineralización de materiales orgánicos y biológicos, con mayor o menor eficacia, en función del tipo de sustancia que se pretendía destruir, así como del elemento a determinar. Así, mientras determinados autores publicaban resultados satisfactorios con esta técnica, otros advertían de la necesidad de tratamientos previos, o mas frecuentemente posteriores, para lograr la completa mineralización de las muestras. Así, por ejemplo Lampitt y Rooke (194), para la determinación de Pb en conservas de pescado, efectuaban el tratamiento clásico con  $\text{NO}_3\text{H}$  +  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , hasta que las soluciones no presentasen apenas color (debido a carbonización por el  $\text{SO}_4\text{H}_2$  ) y calentaban después, añadiendo  $\text{SO}_4\text{K}_2$ , hasta la completa eliminación del color.



McNaught (195), concluyó que, en caso de la mineralización de tejidos animales, después del tratamiento con  $\text{SO}_4\text{H}_2$  y  $\text{NO}_3\text{H}$ , era necesario evaporar el  $\text{SO}_4\text{H}_2$  y calentar el residuo durante 5 minutos a  $500^\circ\text{C}$ , para destruir por completo la materia orgánica.

De los resultados publicados por ciertos autores (196), se deduce que la adición de  $\text{SO}_4\text{K}_2$ , favorece el ataque al aumentar el punto de ebullición de la mezcla ácida, lo que permite superar más fácilmente la elevada barrera de potencial de oxidación de los compuestos orgánicos complejos a sustancias como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ , etc., termodinámicamente más estables, degradando oxidativamente, en definitiva, la materia orgánica.

Han sido utilizados otros catalizadores diversos (similares a los utilizados en el método de Kjeldahl), aunque surge, en este punto, el inconveniente lógico de que los mejores catalizadores, con estos fines, son los de tipo metálico, lo cual hace prohibitivo su uso, en ciertos casos de determinación de trazas metálicas. Lawson y Scott (197), utilizaron, en este sentido, sulfato potásico y sulfato de cobre en la determinación de As en tejidos animales. Hilger y Labande (198) utilizaron óxido mercurico y  $\text{SO}_4\text{H}_2$  para la determinación de Sn (en este caso no resulta conveniente la utilización de  $\text{NO}_3\text{H}$ , por el riesgo de formación de compuestos insolubles). Klein (199) utilizó, asimismo, el  $\text{HgO}$  con  $\text{SO}_4\text{H}_2$  y  $\text{NO}_3\text{H}$  en la determinación de selenio, habiendo sido adoptado este método por la Association of Official Agricultural Chemists (200).

Con posterioridad, la mezcla de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ ,  $\text{NO}_3\text{H}$ , ha sido utilizada como medio de destrucción de materia orgánica, para la determinación de Hg en materiales biológicos por Barret (201), en manzanas, por Archer (202), manzanas y toma-

tes (203), y también, para la determinación de As en compuestos orgánicos y materiales biológicos por Dyvferman (204), y Bigois (205), y fue recomendada por el Analytical Methods - Committee (206); Kameais y Rofth (207) la utilizaron para la determinación de Pb en vegetales, Jones y Newman (208), para la determinación de Cu en alimentos. Bigois (209), para la determinación de Cr y Mn en compuestos orgánicos y Gunderson y Steines (210), para la determinación de Fe en materiales biológicos. Asimismo, el método es admitido por la ----- Association of Official Agricultural Chemists (211) para la determinación de Hg, Sb, As, Cu y Cd (212).

Con todo, el método ha sido ampliamente criticado por un considerable número de autores (129), debido a las grandes cantidades de ácido nítrico necesarias ( con el consiguiente aumento en el valor de los blancos ), a las dificultades de completar la operación y a los problemas surgidos cuando se utilizan sustancias coadyuvantes a la mineralización ( producción de heterociclos estables y resistentes a la oxidación cuando se utiliza  $\text{SO}_4\text{K}_2$  ) y la ineffectividad de la adición de catalizadores metálicos ( Se, Hg ó Cu ) cuando se pretende la mineralización de grandes cantidades de muestra, circunstancia, esta última, común cuando es necesario determinar elementos traza.

#### I.5.2.4.- UTILIZACION DE $\text{SO}_4\text{H}_2$ , $\text{NO}_3\text{H}$ y $\text{ClO}_4\text{H}$ .

La utilización del  $\text{ClO}_4\text{H}$  como agente oxidante en la vía húmeda, para la destrucción de la materia orgánica -- surge como un medio de solucionar los problemas que han sido discutidos en el epígrafe anterior.

El método fue utilizado primeramente por Bertrand (213), Kehoe y colaboradores (214) y Hubbard (215), entre -- otros.

Es aplicable a un gran número de matrices consiguiéndose mineralizaciones completamente incoloras. Las diversas variantes de esta técnica, tienen como única diferencia práctica, la forma en la que el  $\text{ClO}_4\text{H}$  es adicionado; así, mientras algunos analistas realizan el ataque con  $\text{SO}_4\text{H}_2$  y -- sucesivas adiciones de  $\text{NO}_3\text{H}$ , hasta que la cantidad de materia orgánica residual es pequeña, procediendo entonces a la adición de un cierto volumen ( en función del material atacado y la cantidad de éste ) de  $\text{ClO}_4\text{H}$  concentrado; otros prefieren añadir el  $\text{ClO}_4\text{H}$  desde el primer momento, por lo que en -- este caso, la mineralización es genuinamente realizada con -- mezcla sulfonitrico-perclórica.

Los autores que propugnan la primera alternativa se basan en la posibilidad de producción de explosiones, --- cuando el  $\text{ClO}_4\text{H}$  se encuentra en presencia de apreciables cantidades de materia orgánica. En cambio, la segunda alternativa es defendida por un número de autores. En nuestro caso un gran número de experiencias ha sido realizado según esta segunda técnica, con resultados satisfactorios, que serán descritos posteriormente.

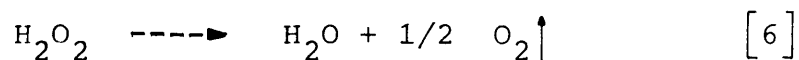
El método con  $\text{ClO}_4\text{H}$  es, sustancialmente, más --- efectivo que el que utiliza únicamente  $\text{SO}_4\text{H}_2$  y  $\text{NO}_3\text{H}$ , mas rápido y el consumo de  $\text{NO}_3\text{H}$  es sensiblemente menor cuando el  $\text{ClO}_4\text{H}$  está presente desde el primer momento, con la consiguiente disminución de los blancos de ataque. Es, además, -- considerablemente menos peligroso que aquél que utiliza ---  $\text{NO}_3\text{H}$  y  $\text{ClO}_4\text{H}$  ó  $\text{ClO}_4\text{H}$ , únicamente.

Estas razones, entre otras, han sido suficientes para que la técnica haya venido gozando de bastante atención por parte de los analistas. Así Jones (216) y Paje (217), lo han utilizado para la determinación de Cu y Zn en plantas. - Pohl y Demmel (218) para la determinación de Co en materiales biológicos. Smith (219) lo utilizó para la determinación de Cu en carbón, con cromo como catalizador y para retener el - Cu. Jones (220) para la determinación de V en plantas. Russel y Hart (221), y Butler (222) para la determinación de Cu en gelatina y materiales biológicos y por Grimanis (223), en -- plantas, Seekaalo (224) y Jago y Willson (225), para la de-- terminación de Co en plantas y tejidos animales. Asimismo, - Seekaalo (226) determinó Mo en plantas; Middleton (227), de-- terminó Fe y Al en hojas de "hevia brasiliensis". Frink y -- Peaslee (228) para determinar Al en plantas. Quarmby y ---- Grimshaw (229), para Fe en vegetales. Bowen (230) para Cr en materiales biológicos y Rooney (231) para Sn en cerveza. --- Higgins y Pickering (232) para Zn en alimentos y por Smart - y Hill (233), para determinar residuos de Hg en patatas, gra no y tejidos animales. Asimismo, el método ha sido recomenda do por la Association of Official Agricultural Chemists (234) para la determinación de Zn y por el Analytical Methods ---- Committee (145), para la determinación de Pb y Cd.

#### I.5.2.5.- MÉTODOS QUE UTILIZAN $H_2O_2$ .

El  $H_2O_2$  como sustancia oxidante ha sido utilizada de diversas maneras en la mineralización de materiales orgánicos. En primera instancia, como sustituto del  $ClO_4H$  en la técnica descrita anteriormente, esto es, como medio de fi nalizar y completar la combustión húmeda de los residuos fi nales de calcinación por  $NO_3H$  o la mezcla de  $SO_4H_2$  y  $NO_3H$ .

La utilización del  $\text{H}_2\text{O}_2$  supone algunas ventajas esenciales pues, siendo un oxidante fuerte, la eliminación del exceso una vez concluido el proceso, es sumamente sencilla mediante destrucción autocatalítica, según el proceso:



El  $\text{O}_2$  producido se desprende en la ebullición y el medio final no tiene el carácter fuertemente ácido, propio de las alternativas, anteriormente, descritas ( en ocasiones, de propiedades poco deseables ), siendo mucho más rápido el proceso y precisando de menores temperaturas, lo que minimiza las posibles pérdidas de elementos volátiles.

Con todo, el método adolece de los mismos inconvenientes descritos anteriormente, particularmente en lo -- que se refiere al tiempo invertido en el proceso total, puesto que previamente a la adición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  es necesario destruir la mayor parte de la materia orgánica lo que supone - ( dependiendo del tipo de muestra ) grandes cantidades de  $\text{NO}_3\text{H}$  y amplio tiempo.

El método es recomendado por el Analytical --- Methods Committee (131) y ha sido utilizado, entre otros, por Bogen y Kleiman (235), para la determinación de Pb en alimentos y por Ulluci y Hwang (236) para la determinación de Cd en materiales biológicos.

En otras ocasiones el  $\text{H}_2\text{O}_2$  ha sido utilizado como agente principal de mineralización y no como paso final del proceso. Cabe distinguir dos variantes de esta técnica, según sea el modo de actuación del  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ésto es: métodos - en los que se aprovechan las propiedades redox del  $\text{H}_2\text{O}_2$  y -

métodos en los que, mediante catalizadores adecuados, el  $\text{H}_2\text{O}_2$  funciona como productor de radicales libres  $\text{OH}\cdot$ , altamente oxidantes.

Respecto a los primeros el más utilizado, sin duda alguna, es aquél en el que la materia orgánica se destruye con  $\text{H}_2\text{O}_2$  50 %, combinada con  $\text{SO}_4\text{H}_2$ ,  $\text{NO}_3\text{H}$ , ó ambos, -- como ácidos. El método es especialmente ventajoso para materiales con alto contenido en grasa ( con los que la utilización de  $\text{ClO}_4\text{H}$  resulta especialmente peligrosa, como lo es el  $\text{NO}_3\text{H}$  ante la posibilidad de su combinación con glicerina, procedente de la degradación, y la subsecuente formación de nitroglicerina ).

Por el contrario, la utilización de un reactivo como el  $\text{H}_2\text{O}_2$  50 %, supone cierto peligro en su manipulación. Las normas de seguridad inglesas (237) establecen la obligatoriedad del uso de gafas protectoras ( medida que, por otra parte, es recomendable en cualquier técnica de ataque de materia orgánica ) a los usuarios de este reactivo y se recomienda tomar precauciones con las posibles salpicaduras en la piel y neutralizar éstas, en caso de ocurrir, con solución de amoníaco diluido y lavar con abundante agua.

Por otra parte, el método debe ser aplicado observando unas condiciones estrictas para evitar oxidaciones demasiado violentas y explosiones.

En esencia el método debe ser seguido procediendo en la siguiente forma:

"La muestra y el  $\text{H}_2\text{O}_2$  50% se añaden en pequeñas porciones ( mezcladas o aisladamente ) sobre  $\text{SO}_4\text{H}_2$  concentrado y caliente.

En estas condiciones el método es seguro ( siempre

el  $\text{SO}_4\text{H}_2$  debe hallarse en exceso) y rápido pues la oxidación de las pequeñas cantidades de sustancia en el exceso de reactivos calientes es prácticamente instantánea.

Las condiciones experimentales exactas para diversos materiales han sido establecidas en un buen número de publicaciones y el Analytical Methods Committee ha publicado dos informes al respecto (238,239). El procedo debe -- ser realizado en matraces de forma cónica y no se recomienda la utilización de recipientes a presión.

El método fue estudiado por Taubinger y Wilson (240) para 21 tipos de materiales distintos, concluyendo que en la mayoría de los casos, el método es perfectamente aplicable, excepto para parafinas líquidas que producen serias explosiones. Engberg (241) lo ha utilizado ( adicionando --- algo de  $\text{NO}_3\text{H}$  ) para la determinación de estaño en alimentos. También, para la determinación de estabilizadores organoestánnicos en alimentos. Adcock y Hope (242) han utilizado la técnica sin adición de  $\text{NO}_3\text{H}$ . Ha sido, asimismo, el método de mineralización recomendado por el Analytical Methods ---- Committe (243) para la determinación de Zn, Pb, Cd y Cu en materiales orgánicos por ser el mas rápido.

Por otra parte, Down y Gorsuch (244) han realizado un estudio completo de las posibles pérdidas de trazas metálicas en diversas matrices mineralizadas mediante esta técnica, concluyendo que el Cd, B, V, Cr, Zn, Sb, Zr, Mn, I y - Te, son recuperados cuantitativamente pero que en los casos del Ge, As, Se y Ru se producen pérdidas en todas las condiciones examinadas.

La segunda variante citada, ( destrucción oxidativa de la materia orgánica mediante hidroxiradicales libres producidos catalíticamente ) que ha sido muy poco utilizada, ha sido estudiada en nuestro caso con particular atención, - por lo que se tratará más ampliamente en la siguiente sección.

#### I.5.2.5.1.- EL REACTIVO FENTON.

H.J.H.Fenton ( 1854-1929 ) (245), publicó en --- 1894 un trabajo (246) en el que ponía de manifiesto la capacidad de los iones ferrosos para producir la oxidación del - ácido málico por el agua oxigenada. Posteriormente la combinación del  $H_2O_2$  y los iones ferrosos, conocida, generalmente, como "Reactivo de Fenton", ha demostrado ser un medio oxidante sumamente efectivo para una gran variedad de substratos orgánicos. Han sido así estudiados los procesos de oxidación de alcoholes (247,248,249,250,251,252,251), ácidos carboxílicos (254), fenoles (255,256), compuestos aromáticos (257,258, 259,260,261,262), hidratos de carbono (263,264,265), aminoácidos (266), glicoles (267), dextrano (268), hidroquinona - (269), tiofenos y mercaptanos (270), compuestos acetilénicos (271), furanos (272), ácidos benzóicos (273), y otros diversos compuestos orgánicos (274,275,276).

Sin embargo, y aún a pesar del tiempo transcurrido, desde la publicación de los primeros trabajos en este --- sentido, de Fenton y de la importancia que, cada día más, les viene siendo reconocida a los radicales hidroxilo ( son producidos por irradiación del agua y activos participantes en --- reacciones de polimerización así como, en la química del smog atmosférico ) los trabajos acerca del reactivo Fenton, han -- venido siendo esporádicos y su número reducido ( nuestra rev



sión, prácticamente exhaustiva del Chemical Abstracts, desde 1907-1975, ambos inclusive, apenas ha reunido medio centenar de publicaciones concernientes al tema ).

Recientemente Walling y col. (277) han prestado nuevamente atención al método, realizando, a este respecto, una excelente revisión.

Con todo, la inmensa mayor parte de los trabajos localizados en nuestro caso, están plenamente enfocados desde el punto de vista de la Química Orgánica, bien utilizando el reactivo de Fenton como vía ( principal o auxiliar ) de síntesis, y particularmente como vía de estudio de los mecanismos de reacción debidos a hidroxiradicales, bien desde el punto de vista de la Química Orgánica o la Química Física.

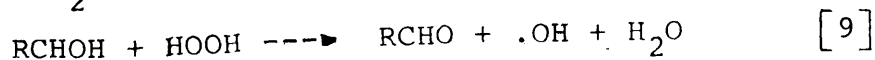
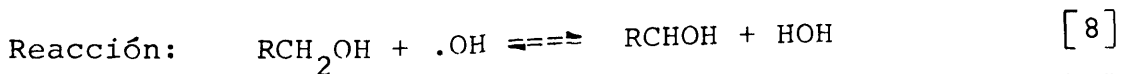
No ha sido posible, por el contrario, localizar apenas publicaciones en las que el reactivo Fenton haya sido utilizado con fines analíticos, como medio de destrucción de materia orgánica, previa a la determinación cuantitativa de iones inorgánicos.

#### I.5.2.5.1.1.- MECANISMO DEL PROCESO.

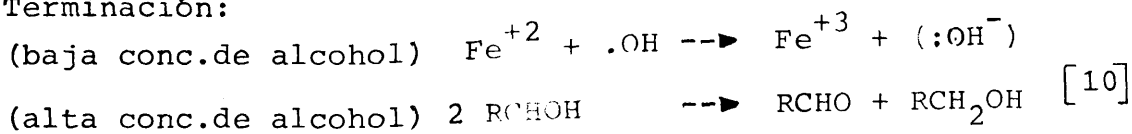
Cuarenta años después de la publicación por --- Fenton de sus resultados originales, Harber y Weiss (278), propusieron los radicales hidroxilo como agentes oxidantes activos en cada sistema. Posteriormente Merz y Waters (247), en 1949, propusieron un esquema para el mecanismo de los procesos que, basado en el de Harber y Weiss, permitía obtener relaciones estequiométricas y determinar las susceptibilida

relativas de varios substratos ( ellos lo aplicaron fundamentalmente a la oxidación de alcoholes ) al ataque de los hidroxiradicales.

En esquema, el sistema de reacciones de Merz y Waters (247), es:



Terminación:

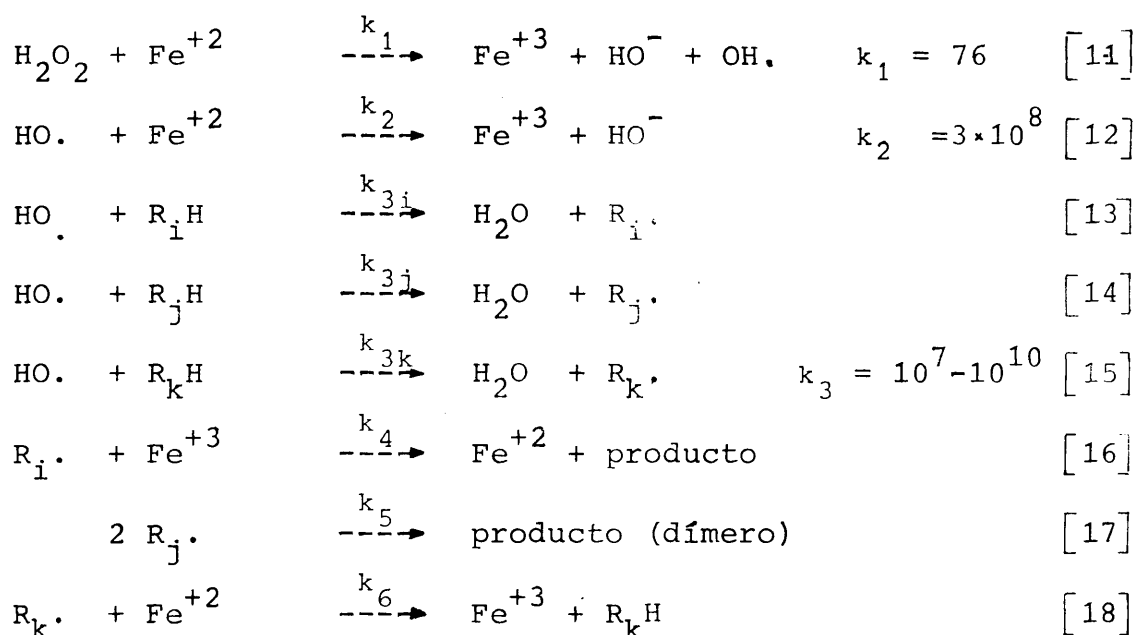


Posteriormente, otros autores han utilizado --- diversos métodos para el estudio de la reacción catalítica ( métodos químicos (176), radioquímicos (26)), espectrometría de masas (260), RMN (272), RSE (279), etc.).

Aunque según los resultados de Vysotskaya y --- Brodsky (259), utilizando técnicas de isótopos, parece que los radicales libres,  $\cdot\text{OH}$ , no participan en la reacción, la inmensa mayoría de los trabajos consultados, aceptan y comprueban que los hidroxiradicales, son responsables principales del proceso. Así, prácticamente toda la bibliografía citada en la sección anterior ( I.5.2.5.1. ) entra en consideración (de forma o no específica) del mecanismo de reacción en las oxidaciones mediante el reactivo de Fenton.

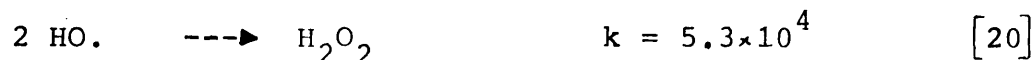
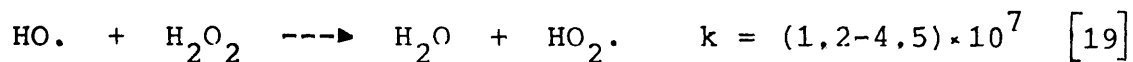
Walling y col. (280) estudiaron las relaciones de estructura y reactividad entre las reacciones de los radicales hidroxilos y las reacciones redox de los radicales. Auterhoff y Albrecht (281), estudiaron el mecanismo de la oxidación por el reactivo Fenton en ciclihexanona, 2-isopropil-4-metil-ciclohexanona y alcanfor, concluyendo que los productos obtenidos podían ser justificados mediante mecanismos de radicales libres. Similares resultados fueron obtenidos por Bertilsson y col. (282).

Walling y col., (277) adoptan el modelo de Merz y Waters (247), ligeramente modificado, según el esquema:



Donde las constantes K, son conocidas y tomadas de la bibliografía. Se acepta, en este esquema, la posible formación de tres tipos de radicales,  $\text{R}_i\cdot$ ;  $\text{R}_j\cdot$ ;  $\text{R}_k\cdot$ ; que, respectivamente, sufren oxidación (regenerando el  $\text{Fe}^{+2}$  y propagando la cadena de reacciones), se dimerizan o son reducidos.

Las condiciones de trabajo (277), fueron estudiadas de tal manera que los procesos competitivos:



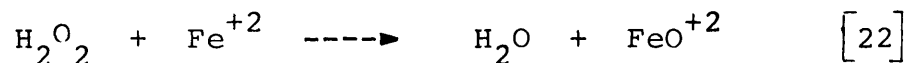
eran minimizados.

En estas condiciones la estequiometría propuesta por Walling (277), es:

$$\frac{\Delta[\text{Fe}^{+2}]}{2\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]} = \frac{2K_2[\text{Fe}^{+2}] + K_{3j}[\text{R}_j\text{H}] + 2K_{3k}[\text{R}_k\text{H}]}{2K_2[\text{Fe}^{+2}] + 2K_{3i}[\text{R}_i\text{H}] + 2K_{3j}[\text{R}_j\text{H}] + 2K_{3k}[\text{R}_k\text{H}]} \quad [21]$$

ecuación, que fue primeramente utilizada por Kato (251), y que permite prever las reactividades relativas ( $K_3/K_2$ ), de los distintos substratos orgánicos frente a los hidroxiradicales.

En su trabajo, Walling (277) aporta datos a favor del mecanismo propuesto de radicales OH., en contra del mecanismo de Bray y Gorin (283), para el proceso, que postula la reacción:



El radical ferrilo, resultante ( $\text{FeO}^{+2}$  ó  $\text{FeOH}^{+3}$ ) sería cinéticamente equivalente al OH., en todos los esquemas

de reacción, pero en este caso, las selectividades de los radicales hidroxilo y ferrilo deberían ser idénticas. Las experiencias de Walling (280) demuestran que este efecto no depende de la fuerza iónica de la disolución, por lo que el agente catalítico debe ser una especie no cargada eléctricamente.

La existencia y participación activa de los -- hidroxiradicales libres en el proceso, parece, pues, fuera de dudas tras los trabajos de Walling así como, los realizados por Norman y West (279) con resonancia de spin electrónico y por Gragerov y Levit (260) con espectrometría de masas y métodos radioquímicos, y por Shiga (249,272) con resonancia magnética nuclear y resonancia paramagnética electrónica.

Independientemente de lo visto hasta ahora, ha sido también, estudiada la posibilidad de sustituir el sistema  $\text{Fe(II)}-\text{H}_2\text{O}_2$  por la combinación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  con otros metales de transición. Así Walling y El-Taliawi (271) realizaron un estudio comparativo de la adición a enlaces acetilénicos de radicales generados por los sistemas  $\text{H}_2\text{O}_2-\text{Fe(II)}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2-\text{Cu(II)}$  y los productos obtenidos en cada caso. Perrone (284) estudió la desactivación de la tripsina por el reactivo Fenton y la influencia del ión  $\text{Cu(II)}$  en el proceso. Norman y West (279), estudiaron los mecanismos de las reacciones cuando los radicales eran producidos por  $\text{Fe(II)}$  y  $\text{Ti(III)}$  (aislada o conjuntamente), para diversos substratos orgánicos. Jefcoate y colaboradores (261), estudiaron, comparativamente, con el reactivo Fenton las reacciones cuando los radicales eran producidos por irradiación ultravioleta del  $\text{H}_2\text{O}_2$ . En todos los casos se ha encontrado que, cuando el  $\text{Fe(II)}$  está presente, la oxidación es considerablemente más enérgica y selectiva.

Se han estudiado otros factores diversos con -- relación al proceso de oxidación, desde el punto de vista -- práctico, particularmente los efectos debidos a las varia-- ciones del pH del medio, la presencia de oxígeno ( o su au-- sencia ), las posibles formaciones de diferentes complejos, etc.

En este sentido, en 1930, fue publicado un estu-- dio acerca de la influencia de los iones hidrógeno en la -- reacción de Fenton, por Hatcher y Sturrock (285) y, poste-- riormente, Larsen y Smidroed (264), publicaron un estudio -- sobre el efecto del pH, los medios tamponados, etc., en la degradación de los hidratos de carbono por el reactivo Fenton acompañada de hidrólisis en oligo y polisacáridos. Los re-- sultados presentados por estos autores demuestran que el -- ácido aldónico puede, bajo condiciones favorables, sufrir una descarboxilación oxidativa ( degradación de Ruff ) por la acción del reactivo Fenton. Esta reacción ocurre solamen-- te cuando las condiciones favorecen la formación de un --- complejo entre el ácido aldónico el  $\text{Fe(III)}$  y la  $\text{H}_2\text{O}_2$ . La degradación de este complejo es el paso determinante y el proceso, aparentemente, no implica la presencia de radica-- les libres excepto, quizás, en un medio fuertemente ácido ( con D-gluconato el complejo triple es estable solamente -- hacia  $\text{pH} = 4$  y, es la especie absolutamente dominante a ---  $\text{pH} = 7$  ). Una disminución en el pH produce un cambio en la reacción desde la degradación oxidativa específica. El mis-- mo efecto se obtiene por adición de componentes competitivos con el D-gluconato hacía el  $\text{Fe(III)}$ . Las sustancias no for-- madoras de complejos con el  $\text{Fe(II)}$  ó el  $\text{Fe(III)}$ , pueden in-- fluenciar el rendimiento ( pero no el curso de la reacción) actuando como colectoras finales de radicales.

Un estudio similar de los efectos del pH en la oxidación y fragmentación de algunos alcoholes fenilsusti-- tuidos y éteres ha sido realizado por Snook y Hamilton (253) recientemente.

La importancia de los complejos formados, en el transcurso del proceso de oxidación por el reactivo Fenton ha sido puesto, asimismo, de manifiesto por Huchlin y Boeseken (163), y por Ingles (286). Según los resultados de este último, cuando se forman complejos apropiados los substratos orgánicos no son oxidados por los hidroxiradicales libres - y un nuevo mecanismo, que supone la transferencia de 1 ó 2 electrones, sin el complejo ( substrato-Fe(II)-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), tiene lugar.

La influencia en el proceso del oxígeno ha sido estudiada por varios autores, pero los trabajos mas concretos en este sentido, son los de Ingles (252,265,287), realizados por medio de valoraciones redox y cromatografía de gases, determinando las cantidades de peróxido necesarias para la oxidación de ciertos substratos en forma total, en presencia de oxígeno o en ausencia de éste ( midiendo la extensión de la oxidación por C.D.G. ), obteniendose como resultado, - que la presencia de oxígeno dá lugar a nuevas reacciones en cadena.

En uno de los trabajos de Ingles (252) se discute, además, la influencia de sales de Cu, Cl<sup>-</sup> y Br<sup>-</sup>.

El mecanismo de la oxidación por el reactivo Fenton ha sido, asimismo, comparado con las oxidaciones producidas por sistemas enzimáticos (288).

Digamos, por último, que Walling (277), no se muestra partidario de justificar determinados procesos por medio de ( a su juicio ) "extraños complejos" o de considerar los hidroxiradicales libres como intermedios en hidroxilaciones enzimáticas.

I.5.2.5.1.2.- APLICACIONES: DESTRUCCION DE LA MATERIA  
ORGANICA.

Tal y como se ha dicho la bibliografía existente ( o al menos, aquélla localizada en nuestro caso, tras el examen de un buen número de publicaciones ), referente a la posible aplicacion de la reacción de Fenton como un medio efectivo de lograr la degradación oxidativa de la materia orgánica, con fines analíticos, es francamente escasa.

En su libro "The destruction of organic matter", (128) Gorsuch, lo cita sin entrar en una discusión amplia.

Unicamente B.Sansoni y W.Kracke, han publicado estudios completos sobre el tema (289,290), registrando, así mismo, la papente del método (291).

Según estos autores, la formación de los hidroxiradicales por rotura homolítica del  $H_2O_2$  ( u otros peróxidos o perácidos orgánicos ), tienen una capacidad oxidativa lo suficientemente elevada como para superar, en condiciones -- extremadamente suaves ( temperaturas relativamente bajas y disolución acuosa ) la elevada barrera de potencial existente para la transformación de los compuestos orgánicos complejos, hasta aquéllos productos (  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $CH_4$ ,  $N_2$ ,  $NH_3$ , etc.) termodinámicamente mas estables.

Por otra parte, y empleada con fines analíticos, el  $H_2O_2$ , asequible comercialmente en estado de alta pureza, es fácilmente eliminada de modo cuantitativo mediante autodestrucción catalítica, según la reacción [5]; todo ello -- hace del sistema  $H_2O_2$ -Fe(II) un medio comodo y útil para la destrucción de la materia orgánica con fines analíticos, más



económico que los métodos clásicos, por vía seca o húmeda y considerablemente menos tedioso.

Un medio similar (  $\text{H}_2\text{O}_2$ -ácido ascórbico ) ( o -- también ácido eritórbico o  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$  ), ha sido utilizado -- por Yagi (292), para la degradación y despolimerización de almidón, amilopectina, carboximetilalmidón, carboximetilcelulosa, pectina y ácido algínico, controlando la degradación por la disminución de la viscosidad de las respectivas disoluciones ( en su trabajo no se alude a aplicaciones analíticas ).

Entre otras aplicaciones diversas, el reactivo de Fenton ha sido utilizado como iniciador en la copolimerización de la celulosa con acronitrilo (293), y como vía indirecta para la reducción del  $\text{Cl}_2\text{Hg}$  a  $\text{Cl}_2\text{Hg}_2$ , inducida por la oxidación del ácido oxálico por el reactivo Fenton (294).

#### I.5.2.6.- MÉTODOS QUE UTILIZAN EL $\text{NO}_3\text{H}$ ÚNICAMENTE.

Estos métodos han tenido una aceptación minoritaria, pues platean serios inconvenientes de tiempo y consumición de reactivos. Sin duda el único de estos métodos que ha tenido alguna aceptación ha sido el de Middleton y Stuckey (295).

El método consiste en un primer tratamiento con  $\text{NO}_3\text{H}$  65% (  $d = 1.4$  ) y unas gotas de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  ( para evitar la ignición de los residuos ) a baja temperatura y posteriormente el tratamiento se prosigue con  $\text{NO}_3\text{H}$  fumante, evaporando repetidamente la mezcla a  $320^\circ\text{C}$ .

Según los autores, el método es aplicable a un gran número de materiales y resulta especialmente ventajoso cuando se trata de mineralizar grandes cantidades de tejidos animales o proteínas.

El método de Middleton y Stuckey, ha sido utilizado por Readi y colaboradores (296), para la determinación de Cu, Zn y Hg en piensos y por Silva (297)

#### I.5.2.7.- OTROS METODOS.

Han sido publicados diversos métodos, más o menos relacionados con los que han sido vistos en epígrafes anteriores, aunque, en general, no han gozado de mucha aceptación o se refieren a casos y matrices muy concretas, lo que limita su utilidad práctica.

Así, Belcher (298) determinó Cl en caucho, mineralizándolo por tratamiento con  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , en presencia de  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$  y  $\text{SO}_4\text{Ag}$ . Smith (299) utilizó como mezcla de ataque  $\text{NO}_3\text{H}$  y  $\text{ClH}$  con  $\text{ClO}_4\text{NH}_4$ , como donador de oxígeno, para la determinación de trazas metálicas y no metálicas en materiales orgánicos; otros autores, como Lindstedt (300) han recurrido a la mezcla de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  y  $\text{MnO}_4\text{K}$  para la determinación de trazas ( particularmente Hg ) metálicas en orina y otras muestras de origen biológico, etc.

Finalmente , hay que mencionar el que, poco a poco, se van aplicando, técnicas no destructivas de análisis a estos problemas con lo que, en principio, la fase de destrucción de la materia orgánica no resulta necesaria. Estas técnicas, no obstante, son complicadas y costosas por lo que, hoy por hoy, los métodos de análisis de muestras en solución son los mas utilizados y resultando necesaria la destrucción de la materia orgánica en el análisis de trazas en matrices orgánicas.

## I.6.- GENERALIDADES SOBRE METODOS DE SEPARACION.

La determinación de un elemento, por alguno de los métodos que parten de la muestra en disolución, y particularmente los métodos espectrofotométricos, suele ir precedido por su separación del resto de los componentes de la matriz. En el caso del análisis de trazas la separación del elemento desde la matriz, implica una concentración simultánea ( enriquecimiento de la solución resultante ) de los componente traza. Los métodos de separación permiten, a menudo, el aislamiento de un elemento en particular en una solución final que no contiene elementos interferentes.

Los métodos usuales de separación y preconcentración de trazas han sido tratados en numerosos textos --- (301,302,303,304) .

De los diversos métodos utilizados con estos fines los más usuales son, la extracción líquido-líquido con reactivos orgánicos, la cromatografía de cambio iónico, la coprecipitación, tanto con reactivos orgánicos como inorgánicos y la volatilización.

En la presente sección se prestará especial atención a los dos procesos citados primeramente, por el hecho de haber sido los dos utilizados en nuestro caso, limitando a una visión muy breve el resto de los métodos de separación, y a la simple reseña de métodos, también útiles en muchas ocasiones, como son la cromatografía de papel, -- capa fina, en fase gaseosa, electrodeposiciones, etc., no menos interesantes teóricamente, pero que al no haber sido utilizados en nuestro caso, su discusión rebasaría las --- pretensiones de esta Introducción.

I.6.1.- SEPARACION POR MEDIO DE COMPLEJOS ORGANICOS EN  
DISOLVENTES INMISCIBLES.

El proceso de extracción y los métodos extractivos para la separación y preconcentración de elementos han sido extensivamente descritos en libros de texto (305,306), monografías (307,308,309,310) y trabajos de revisión (311).

La separación por extracción líquido-líquido está basada en las diferencias de solubilidades de los elementos y sus compuestos en dos fases líquidas inmiscibles. --- Usualmente la fase inicial es agua y la segunda fase es un líquido orgánico inmiscible con el agua.

Las especies extraídas no deben poseer carga -- eléctrica ( complejos no disociados, compuestos de asociación iónica, compuestos covalentes o elementos ).

El proceso de stripping ( reextracción ), supone devolver el elemento desde la fase orgánica a que había sido extraído, a la fase acuosa.

La llamada "eficiencia de extracción" es definida en términos del coeficiente de distribución "D", que es, la razón de la concentración total ( concentración de todas las formas existentes del elemento ), en la fase orgánica (  $\sum C_o$  ) a la concentración total en la fase acuosa (  $\sum C_{aq}$  ), en el equilibrio:

$$D = \frac{\sum C_o}{\sum C_{aq}} \quad [23]$$

La eficiencia de extracción (E), se expresa -- también como:

$$E = \frac{100 D}{D + (V_{aq}/V_o)} \% \quad [24]$$

donde: D = coeficiente de distribución.

V<sub>aq</sub> = volumen de la fase acuosa.

V<sub>o</sub> = volumen de la fase orgánica.

La dependencia de la eficiencia de extracción - con el pH se obtiene por representación de logD frente a pH ó E frente al pH y es un dato de sumo interés. Si el coeficiente de distribución de un elemento dado en un sistema específico es alto ( 1000; logD = 3 ), una única extracción -- puede ser suficiente, incluso si el volumen de la fase orgánica es mucho menor que el de fase acuosa.

La extracción es usualmente, efectuada por agitación de las dos fases en embudos de decantación. La agitación debe prolongarse hasta que se haya establecido el equilibrio. El tiempo requerido para alcanzar el equilibrio depende del sistema considerado y varía desde algunos segundos hasta horas, dependiendo de la cinética de extracción (312).

La extracción requiere, normalmente, menos tiempo que otros métodos de separación. La coextracción, poco a poco va siendo estudiada, como un medio útil de separación de -- trazas (313,314,315).

En la mayoría de los sistemas de extracción líquido-líquido, los coeficientes de distribución varían con la concentración de las especies extraídas, decreciendo, -- por lo general, cuando crecen las concentraciones de los -- elementos (316,317).

Los sistemas de extracción pueden ser divididos en dos clases:

Moléculas simples.- ( p ejem.,  $I_2$ ,  $Cl_2Hg$ ,  $Cl_3As$ ,  $I_3Bi$ ,  $Cl_4Ge$   $OsO_4$ , etc. ), son extraídos con disolventes no polares como benceno, cloroformo y tetracloruro de carbono. La extracción de este tipo de compuestos es comparativamente selectiva --- (307,308,318).

Quelatos no cargados.- formados por reacción de metales con ligandos bifuncionales, como ditizona, 8-hidroxiquinoleína, ditiocarbamatos, dioximas, cupferrón, etc.

Estos quelatos son extraídos en disolventes no polares y en algunos casos, los efectos sinérgicos tienen una influencia decisiva en la extracción (319).

La extracción de quelatos queda, normalmente, limitada a la separación y preconcentración de elementos - traza, debido a la pequeña solubilidad que estos tienen en la mayoría de los disolventes orgánicos, lo que los hace - inútiles para la separación de macrocantidades de elementos ( cupferronatos y acetilacetatonatos, suponen sendas excep-- ciones a lo dicho ).

#### I.6.1.1.- GENERALIDADES SOBRE LA FORMACION DE QUELATOS.

Dentro de la química de la coordinación existen, un tipo de compuestos, de elevada utilidad en la química analítica, caracterizados por su estructura de tipo anular.

El anillo se presenta cuando un ligando puede ocupar simultáneamente más de una posición de coordinación. Es notorio que grupos capaces de formar compuestos de coordinación con algún ión metálico, dan lugar a compuestos, -- también complejos, pero mucho más estables, cuando llevan - asociadas cadenas y grupos que permiten la formación de anillos de 4-5 ó 6 eslabones. Este efecto de mayor estabilidad por formación de estructuras cíclicas fue observado por --- Schwarzenbach, y bautizado por él como "efecto quelato" (320) ( p. ejem., la etilamina forma complejos con el Co(III) y - Cr(III) que son mucho menos estables que los que forma la - etilendiamina, que puede dar origen a anillos pentagonales).

Los compuestos orgánicos capaces de dar origen a la formación de anillos suelen ser llamados "polidentados", siendo, entre ellos, los mas frecuentes los "bidentados", o sea, los que pueden ocupar dos posiciones de coordinación. - Morgan y Drew (321) denominaron a estos grupos "quelantes", ( término derivado del griego *chele* = garra, pinza; puesto que la formación de estos compuestos, puede visualizarse --- como el cierre de una pinza sobre el catión metálico ), y a los anillos resultantes, "quelatos".

Este tipo de compuestos ha adquirido una, cada - día, mayor importancia en la química analítica, tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo, desde que, en 1905, - Tschugaeff (322) utilizó la dimetilglioxima en la precipitación del níquel y en la década de 1940 Schwarzenbach, sentó

las bases para el posterior desarrollo de las llamadas ----  
"complexometrías", o también "quelatometrías" (Pribil).

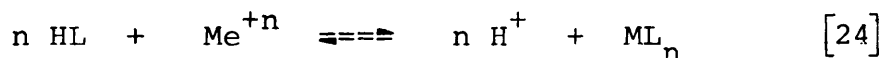
La mayoría de estos compuestos, utilizados en -  
la química analítica como precipitantes o agentes en separa-  
ciones diversas, son del tipo HL ( ó  $H_2L$  y menos frecuen-  
temente  $H_3L$  ) con hidrógenos de carácter ácido reemplaza---  
bles por un equivalente de metal.

El producto resultante, eléctricamente neutro, -  
suele ser poco soluble en disolventes polares, particular--  
mente cuando el metal tiene un peso atómico elevado.

Aparte del grupo ácido, el reactivo debe conte--  
ner otro grupo "coordinante", que pueda actuar como donador  
de electrones; así suelen hallarse, en las moléculas orgáni-  
cas quelantes, grupos con hidrógeno tales como,  $-COOH$ ,  $-OH$ ,  
 $-SH$ ,  $-SO_3H$ , junto con grupos funcionales de carácter básico  
tales como  $-NH_2$ ,  $-NH-$ ,  $=N-$ ,  $=CO$ ,  $=CS$ .

Como se ha dicho, muchos de estos compuestos que-  
latos presentan la propiedad de supequeña solubilidad en ---  
agua y disolventes polares, que es debida a la presencia en  
la molécula de grupos hidrófobos, tales como  $-C_2H_5$  y  $-C_6H_5$ ,  
incapaces de formar uniones hidrógeno, y además, la esfera -  
de hidratación del ión metálico es eliminada por estos grupos  
hidrófobos y su carga neutralizada por la formación del ---  
complejo. Por estas mismas razones la solubilidad es mayor -  
en disolventes polares, como se ha dicho anteriormente.

Los agentes quelantes son ácidos débiles, por lo  
que el equilibrio de formación del quelato puede representarse:





de donde podemos deducir la gran influencia que el pH ha -- de tener sobre las constantes de estabilidad condicionales de estos compuestos. Esta propiedad es un arma, en manos -- del analista, que le permite, en algunos casos, la separa-- ción selectiva de varios iones con un mismo agente comple-- jante, sin más que el establecimiento riguroso de las condi-- ciones de pH adecuadas ( siendo este proceso comparable a la precipitación de hidróxidos o sulfuros ).

Otra importante propiedad de estos compuestos - es que muchos de ellos aparecen fuertemente coloreados, lo que permite su utilización en determinaciones colorimétricas de gran sensibilidad.

#### I.6.1.2.- COMPLEJOS DE ASOCIACION IONICA.

Estos complejos se forman por combinación electrostática de iones de carga opuesta que tienen, en general, considerable peso molecular (309,310). Los sistemas de extracción de asociación iónica pueden ser divididos en los - siguientes grupos:

Acidos Halometálicos .- ( p. ejem.,  $\text{Cl}_4\text{FeH}$ ,  $\text{Cl}_6\text{SbH}$ ,  $\text{Br}_4\text{AuH}$ ,  $\text{I}_4\text{CdH}_2$  ), son producidos en las reacciones de los metales-- polivalentes con los hidrácidos de los halógenos. Estos --- compuestos son extraíbles de soluciones ácidas, conteniendo altas concentraciones de haluros, por disolventes oxigenados como, éteres, alcoholes, cetonas y esteres (323,324,325).

La extracción de los ácidos halometálicos es -- posible por la solvatación de los protones con el disolvente

oxigenado y una solvatación secundaria del par iónico formado ( p.e.,  $[H(OBu_2)_3]^+ [FeCl_4]^-$  ) , ( debido a que la molécula del disolvente se coordina a través de sus átomos de oxígeno, estos sistemas son también llamados sistemas extractivos --- "oxonio" ).

Heteropoliácidos.- Son compuestos oxigenados de Mo(VI), W(VI) Si, P(V), As(V), V(V), Ge y otros elementos, y sus productos de reducción ( azul de molibdeno ) son extraídos con disolventes oxigenados mediante un mecanismo similar al anterior ( estos compuestos serán mencionados posteriormente en la parte Experimental de la presente memoria ).

Otro grupo de sistemas de asociación iónica está constituido por sales solvatadas ( normalmente nitratos, pero también, haluros y sulfatos ) para los que usualmente, han sido utilizados como extractantes soluciones de Tri-n-butil fosfato (TBP), en hexano, benceno, ciclohexano, tetracloruro de carbono y soluciones de óxido de tri-n-octilfosfina (TOPO) en ciclohexano.

Las aminas de alto peso molecular, incluyendo -- sales de amonio cuaternario, tienen una importancia particular en la extracción de compuestos de asociación iónica (326, 327,328). Forman complejos con ácidos (  $SCNH$ ,  $ReO_4H$ ,  $NO_3H$  y  $IH$  ), ácidos metálicos (  $PtCl_6H_2$ ,  $Cl_4FeH$ , etc. ) y heteropoliácidos. Los complejos son extraíbles en disolventes no polares y disolventes polares. En este sentido, las aminas terciarias ( tribencilamina, tri-iso-octilamina, tri-n-octilamina ), son las más utilizadas.

Las sales no solvatadas son pares de iones formados por cationes voluminosos no solvatados que son extraídos en disolventes no polares (329,330). Ejemplos de cationes --

voluminosos que forman sales no solvatadas son el tetrafenilfosfonio, tetrafenilarsonio, colorantes básicos como la --- Rhodamina B y el violeta de metilo y cationes complejos como ( p.e. ),  $[\text{Cu}(\text{neocuproina})_2]^+$  .

Estos cationes forman complejos de asociación iónica con aniones tales como:  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$ ,  $\text{SbCl}_6^-$ ,  $\text{GaCl}_4^-$ ,  $\text{Fe}(\text{SCN})_4^-$ ,  $\text{SCN}^-$  y  $\text{I}^-$ .

En la Figura 12 se ha representado en forma esquemática, la separación de trazas de algunos elementos del sistema periódico mediante diferentes sistemas extractivos, - habiendo considerado unicamente aquéllos de mayor importancia práctica, algunos de los cuales son discutidos a continuación.

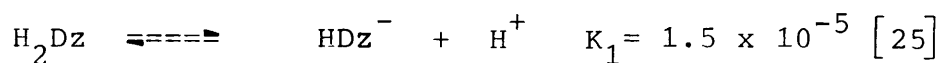
#### I.6.1.3.- SEPARACIONES CON DITIZONA. LA DITIZONA COMO REACTIVO EN ANALISIS.

Uno de los reactivos quelantes que más está siendo utilizado en los últimos años, debido a sus innegables -- ventajas en el microanálisis, es precisamenete la difeniltiocarbazona ( ácido fenil-azotionofórmico-fenilhidrazina ), de fórmula empírica  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$  y peso molecular 256.32, conocida, comunmente, como "Ditizona".

Se trata de una sustancia cristalina, parda-negra, insoluble en agua y en hidrocarburos, pero algo mas soluble en disolventes apolares tales como, cloroformo, tetracloruro de carbono, ciclohexano, tolueno, etc. En estos disolventes, la ditizona, presenta soluciones de intenso color verde que varía de tonalidad en función del disolvente.

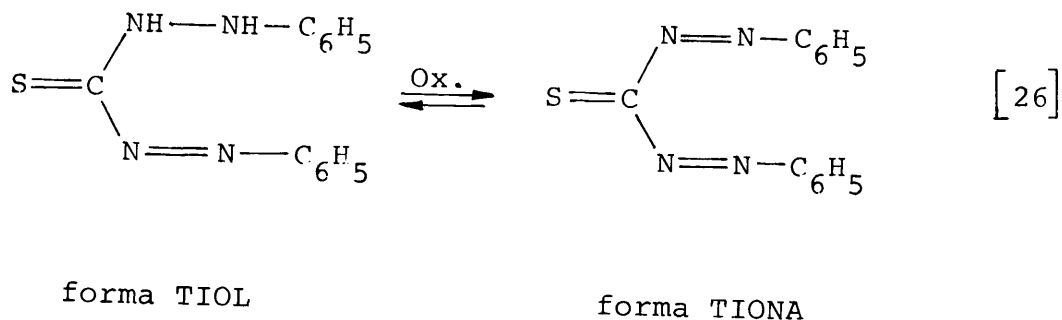


Es un ácido dibásico, cuya constante de disociación primaria es la única significativa ( $K_2 < 10^{-5}$ ), que viene representada :



En función de este carácter ácido es soluble en soluciones acuosas alcalinas a las que comunica color naranja amarillento. Esta propiedad de ser insoluble en disoluciones ácidas y soluble en medios alcalinos, permite la eliminación del exceso del reactivo en las diferentes determinaciones, ya que los quelatos formados con los diversos metales con los que reacciona suelen ser estables e insolubles en medios alcalinos, constituyendo la base del método colorimétrico del "monocolor", sobre el que se insistirá -- posteriormente.

Se oxida facilmente ( incluso con el oxígeno del aire ), transformandose en difeniltiocarbodiazona, según la reacción:



Estas dos formas tautómeras son responsables de los dos picos de absorción principales del espectro visible de la ditizona, y la variación entre las proporciones de -- una y otra formas, es responsable de los tamaños relativos de estos dos picos y por tanto, de la tonalidad de las disoluciones, antes citada.

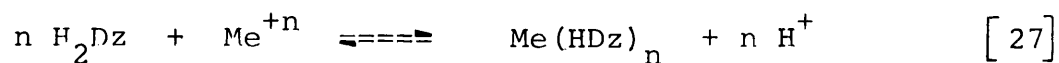
El equilibrio hacía una de las formas tautómeras se vé desplazado por influencia del pH, de tal forma que en solución ácida o neutra la forma tiónica es la mas estable, siendo por el contrario, mas estable la forma tiólica, en - soluciones alcalinas.

Desde el punto de vista de la formación de quelatos es más importante la forma tiónica, mientras que, los -- complejos internos de la forma tiólica no existen, apenas.

La ditizona forma complejos coloreados con un -- gran número de elementos del sistema periódico tales como : Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cu, As, Au, Zn, Cd, Hg, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Bi, Se, Te, Po ( el Ge reacciona en ausencia de agua).

Estos quelatos se forman agitando la solución de ditizona ( en  $\text{Cl}_4\text{C}$  ó  $\text{Cl}_3\text{CH}$ , p.e. ), con una solución del metal considerado, al pH adecuado. El ditizonato así formado, se disuelve en la fase orgánica comunicandola su color característico ( normalmente, rojo, violeta o anaranjado ), y si la reacción tiene lugar en medio ácido y la ditizona está en exceso, se obtendrá en la fase orgánica, un color resultante de la mezcla de los propios del ditizonato y la ditizona libre.

El proceso descrito viene representado por la -- reacción :



por lo que la constante de estabilidad del ditizonato viene influida por el pH ( como se dijo anteriormente, de forma general ), independientemente de otros factores que posteriormente serán discutidos.

En función de lo dicho, y según los datos de -- Iwantscheff (332), en la Tabla IV, se ha representado esquemáticamente la zona de pH en la que es posible la extracción cuantitativa de los diversos ditizonatos en  $\text{Cl}_4\text{C}$  y sus pK y pH de semiextracción.

Es posible obtener ditizonatos primarios y secundarios, dependiendo de las proporciones relativas de ditizona y metal, en la extracción, y del pH del medio, actuando el anión como monobásico (  $\text{HDz}^-$  ) ó dibásico (  $\text{Dz}^{-2}$  ). Como se ha dicho anteriormente, los ditizonatos primarios ( o, también cetoditizonatos ) son los mas útiles en análisis. - Los ditizonatos secundarios ( subditizonatos o enolditizonatos ), existen y se forman solo con unos pocos elementos tales como : Cu, Ag, Au, Pd, Pt y Hg (333,334), aunque algunos investigadores hayan afirmado su inexistencia (335), e incluso, se ha comprobado la existencia de ditizonatos secundarios mixtos ( p.e., con Ag y Hg ) (336,337).

Los mecanismos de coordinación de la ditizona - con los metales ( mono o divalentes ) se han interpretado - de varias maneras, según provengan de la forma cetónica, con la valencia coordinada dirigida al nitrógeno, al azufre, o a los dos.

especie	forma	pK <sub>a</sub>	pH <sub>1/2</sub>	rango de pH de extracción												color
				-1	0	1	2	4	7	9	10	11	12	13	14	15
H <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>															VERDE AMARILLO
Hg <sup>+2</sup>	HgD <sub>2</sub> /XHgD <sub>2</sub>	13														AMARILLO VIOLETA
Ag <sup>+</sup>	AgD <sub>2</sub> /XAgD <sub>2</sub>	7														VERDE VIOLETA
Pd <sup>+2</sup>	PdD <sub>2</sub> /XPdD <sub>2</sub>															VERDE GRIS VIOLET
Pt <sup>+2</sup>	PtD <sub>2</sub>															AMARILLO PAREO PARD
PbO <sub>2</sub> <sup>+2</sup>	PbOD <sub>2</sub>															ROJO
Cu <sup>+2</sup>	CuD <sub>2</sub> /XCuD <sub>2</sub>	5.3	1													ROJO AMARILLO
Bi <sup>+3</sup>	BiD <sub>2</sub>	3.3	2													ROJO NARANJA
In <sup>+3</sup>	InD <sub>2</sub>	1.3	4													ROJO BLANCO
Fe <sup>+3</sup>																ROJO
Sn <sup>+2</sup>	SnD <sub>2</sub>															ROJO VIOLETA
Zn <sup>+2</sup>	ZnD <sub>2</sub>	1.1	5													ROJO PURPURA
Cd <sup>+2</sup>	CdD <sub>2</sub>	1.0	5													ROJO ROSADO
Co <sup>+2</sup>	CoD <sub>2</sub> /XCoD <sub>2</sub>	0.7	5													ROJO VIOLETA PARD
Ni <sup>+2</sup>	NiD <sub>2</sub>	0.7	5													PARD VIOLETA
Pb <sup>+2</sup>	PbD <sub>2</sub>	0	6													ROJO CARMIN
Fe <sup>+2</sup>	FeD <sub>2</sub>	1.0														ROJO VIOLETA
Tl <sup>+</sup>	TlD <sub>2</sub>	-3.3														ROJO LILA



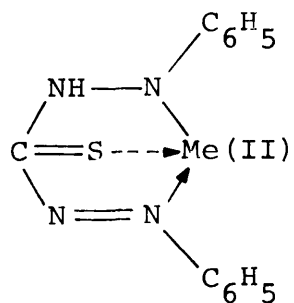
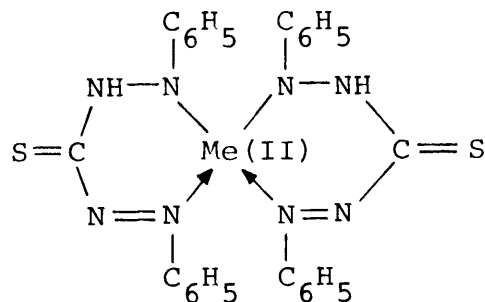
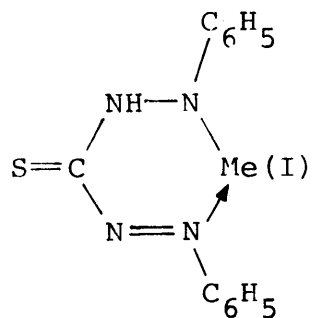
100% Extracción de ditizonatos "primarios"

100% Extracción de ditizonatos "secundarios"

Extracción de algunos ditizonatos en Cl<sub>4</sub>C según Iwantscheff (332)

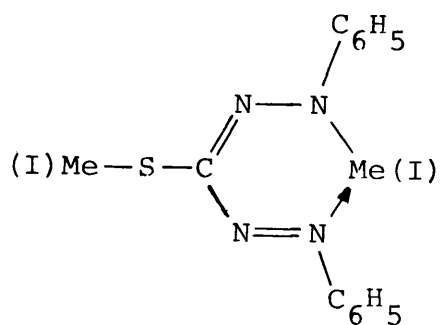


Fischer que fue el primero en utilizar el reactivo (338), suponía que el enlace en los ditizonatos primarios estaba dirigido a los dos átomos de nitrógeno, según fórmulas tales como:

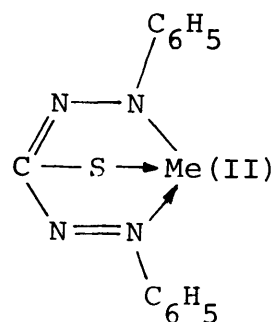


[ 28 ]

Y para la forma enólica la valencia coordinada - solo puede dirigirse al nitrógeno, y las fórmulas son:

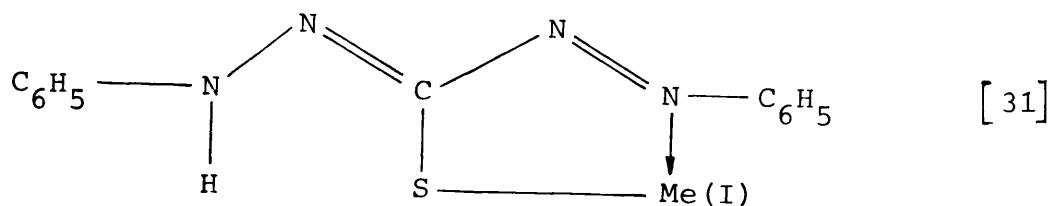


[ 29 ]



[ 30 ]

Investigaciones mas recientes (339,340), han demostrado que el metal se halla enlazado al átomo de azufre - y coordinado con un átomo de nitrógeno según la fórmula:



[ 31 ]

La ditizona manifiesta poca tendencia a formar complejos intermedios con carga, por lo que la extracción de un metal en disolución ácida puede ser representada sin error por la fórmula:

$$F = \frac{[Me]_o}{[Me]_{aq}} = \frac{[Me(HDz)_n]_o}{[Me^{+n}]_{aq}} = K_{ext} \frac{[H_2Dz]_o^n}{[H^+]_{aq}} \quad [32]$$

La solubilidad de los ditizonatos primarios es mayor en cloroformo ( $10^{-2}$  -  $10^{-3}$  M), que en  $Cl_4C$  ( $10^{-4}$  M) al igual que la ditizona misma (0.08 y 0.002 M respectivamente), pero el  $Cl_3CH$  tiene algunos inconvenientes, que serán discutidos en la parte Experimental de la memoria, y en el  $Cl_4C$ , incluso los ditizonatos mas insolubles, los de Cd y Pb, son lo suficientemente solubles como para su utilización en determinaciones espectrofotométricas, que en la mayoría de los casos, presentan sensibilidades excelentes (331).

Dependiendo de la estabilidad termodinámica de los ditizonatos, los de ciertos metales (Ag, Hg, Pb, Cd) son extraídos rápidamente, mientras que los otros (Pd, Cu, Zn), requieren agitaciones prolongadas con la solución orgánica. Este efecto se explica, en términos de la cinética de formación de los ditizonatos; se cree que, ciertos metales tienen dificultades para perder sus esferas de hidratación, lo que inhibe la formación y extracción de los ditizonatos.

En la Tabla IV, puede verse que el simple establecimiento riguroso del margen de pH de trabajo, no es suficiente para la extracción selectiva de todos y cada uno de los elementos considerados y sí permite la separación en grupos, más o menos, discretos de elementos.

Por otra parte, el trabajo a pH alcalino implica la necesidad de utilizar en las soluciones acuosas, ---

complejantes que inhiban la precipitación de hidróxidos, - bastante insolubles en la mayoría de los elementos considerados.

Combinando estos complejantes adecuadamente podemos desplazar el equilibrio hacia la formación, o no, de ciertos ditizonatos, lo que permite aumentar la selectividad del método de extracción con ditizona; esta práctica - común, se conoce como "complejamiento diferencial".

Ejemplos de .complejamiento diferencial se ofrecen en la Tabla V.

TABLA V

Agentes formadores de complejos en reacciones con ditizona.

Agente	Medio	Metales que reaccionan
$\text{CN}^-$	Básico	Pb, Sn(II), Bi, Tl(I), In
$\text{CN}^-$	Acido debil	Pd, Hg, Ag, Cu
$\text{SCN}^-$	Acido diluido	Hg, Au, Cu
$\text{Br}^-; \text{I}^-$	Acido diluido	Pd, Au, Cu
$\text{CN}^- + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	pH=5 ( $\text{Cl}_4\text{C}$ )	Zn, Sn(II)
EDTA	pH = 4.5	Zn, Ag, Hg

#### I.6.1.3.1.- METODOS ESPECTROFOTOMETRICOS CON DITIZONA.

La ditizona, al igual que otros muchos reactivos orgánicos, formadores de quelatos y, tal como ha sido advertido anteriormente, no solo es un medio, extraordinariamente útil, de separación y preconcentración de elementos, sino que los quelatos, fuertemente coloreados, que forma con los metales extraídos, constituyen la base de métodos muy sensibles de análisis espectrofotométrico.

La ditizona ha sido utilizada, en el presente trabajo, en este sentido, para la determinación de varios elementos ( Pb, Hg, Zn y Cd ) por lo que, desde este punto de vista, será discutida con mayor extensión que la dedicada a otros reactivos.

La ditizona en espectrofotometría puede ser utilizada de cuatro modos fundamentales, considerando los llamados métodos directos.

Los dos más clásicos y conocidos son los llamados del "monocolor" y de "mezcla de colores" ( o bicolor), aunque ha sido también utilizada ampliamente en "valoraciones extractivas" y método de "reversión".

El método del monocolor es, sin duda, el más -- utilizado, consistiendo en la extracción del metal, en la forma quelato correspondiente, de una solución acuosa con un exceso de solución de ditizona ( en  $\text{Cl}_4\text{C}$  ó  $\text{Cl}_3\text{CH}$ , dependiendo de la cantidad del elemento a extraer y las condiciones de realización experimentales ). El exceso del reactivo, utilizado en la extracción, es posteriormente eliminado de la fase orgánica por agitación con una solución acuosa alcalina, apropiada ( según el ditizonato considerado --

con el fin de conseguir la completa transformación de la ditizona en su forma aniónica, soluble en medio acuoso, y evitar la destrucción del ditizonato, anteriormente (formado) y midiendo la absorbancia de la fase orgánica ( que contiene el ditizonato metálico únicamente ), con el disolvente como referencia , estableciendo una curva de calibrado adecuada.

Una solución diluida de amoniaco, cianuro o un tampón alcalino adecuado, suele ser el medio acuoso utilizado con los fines descritos.

Tal y como se ha advertido, el principal problema de esta operación, suele ser el asegurar la estabilidad del ditizonato y el mantenimiento cuantitativo de éste, en la fase orgánica, que ha de ser medida. En un gran número - de casos ( elementos ), tal problema es inexistente, puesto que los ditizonatos metálicos formados son muy insolubles en la fase acuosa y, suficientemente estables para que la variación de pH, consecuente a la eliminación del exceso de reactivo, no desplace apreciablemente su equilibrio hacia - la disociación. En otros casos, por el contrario, la estabilidad del quelato es baja y resulta descompuesto, parcial-- mente, o transformado en el respectivo ditizonato secundario ( en los casos en los que éste es posible ), en mayor o me-- nor extensión, cuya absortividad es inferior a la del correspondiente ditizonato primario.

En estos casos es, teóricamente, preferible la - utilización del método de colores mezclados o del bicolor, - cuya diferencia con el anterior es, fundamentalmente, la su-- presión de la etapa de destrucción del exceso de reactivo. - Se mide, pues, la absorbancia de la fase orgánica obtenida en la extracción y que contiene el ditizonato formado, así - como el exceso de ditizona que no ha reaccionado. La medida

y trazado de la correspondiente curva de calibrado son posibles ya que las absorbancias son aditivas por lo que la ley de Beer se cumple independientemente de las proporciones - de ambas especies.

No obstante, el método de la mezcla de colores plantea problemas que, en general, lo sitúan en un plano de desventaja, con respecto al del monocolor. Por una parte, es necesario partir de una cantidad fija de reactivo completa ya que, de lo contrario, el sistema es irresoluble, con lo que al aumentar la proporción del metal se llega a - un momento en el que todo el reactivo resulta utilizado en la formación de quelato, no siendo, lógicamente, posible a partir de ese punto, el seguir utilizando el método en las mismas condiciones, sino que resulta necesario trazar una nueva curva de calibrado con mayor cantidad de ditizona y así sucesivamente hasta cubrir el intervalo de concentraciones del elemento a determinar. Esto trae como consecuencia, en la mayoría de los casos, el trazado de varias gráficas - de calibrado y la medida de un gran número de puntos para - su correcta construcción, por lo que, en general, el método del bicolor es más tedioso a la vez que menos versátil, que el del monocolor.

Cuando no se parte de una cantidad fija de reactivo, sino que la determinación se efectúa sobre - - - - - la colección de extractos consecutivos hasta que el último no muestre cambio en el color propio del reactivo ( método normalmente aceptado para diversos elementos ) es necesario un ligero exceso de ditizona, que marca el punto final del - proceso de extracción. Este exceso debe ser lo más similar posible de unas a otras determinaciones, pues, aunque las medidas fotométricas son efectuadas en el máximo de absorción del ditizonato, en el que generalmente, la ditizona - absorbe en pequeña proporción, los errores pueden ser apre

ciables, de no tomar las precauciones adecuadas en este sentido, y la exactitud de la determinación varía significativamente cuando se comparan muestras con contenidos muy dispares en el elemento.

En algunos casos concretos ( p.e., el Cd ), el único método aplicable es el del monocolor, pues la formación y extracción del quelato correspondiente se lleva a cabo en soluciones muy alcalinas, por lo que el exceso de ditizona es automáticamente destruido.

Entre las propiedades de los agentes quelantes (discutidas anteriormente ), está la de que la mayoría son insolubles en agua y mas solubles en disolventes orgánicos, inmiscibles con ella, asicomo los compuestos formados por ellos con diversos metales.

Esta propiedad es utilizada en las llamadas "valoraciones con punto final extractivo" o, simplemente, "valoraciones extractivas" (341), en las que el quelato formado entre el metal, en la fase acuosa, y el agente quelante en la fase orgánica, pasa a la fase orgánica en la cual se producen cambios que pueden ser seguidos hasta el establecimiento del punto final de la valoración, cuando todo el metal ha sido complejoado y transferido a la fase orgánica.

Según el tipo de parámetro fisicoquímico que se siga en el cambio producido en la fase orgánica, es posible hacer una clasificación de métodos de valoración extractiva.

El mas antiguo es, lógicamente, la observación visual del cambio de color producido en la fase orgánica -- ( "valoraciones extractivas visuales" ) y el agente utilizado con mayor extensión, en este tipo de método, por sus especiales características ha sido la ditizona.



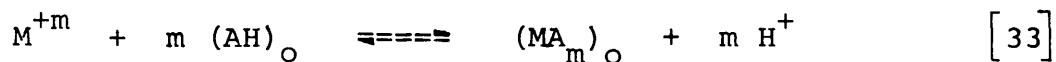
Esta era, sin embargo, una restricción insostenible y así, después de la II Guerra Mundial, varios otros agentes quelantes fueron introducidos, algunos de los cuales no admitían la detección visual, limitada a los casos en los que el punto final viene señalado por un brusco cambio de color o, mas corrientemente, por la aparición o desaparición de un color en alguna de las fases.

Cuando el cambio de color resulta gradual, o el color de fondo de las fases es intenso, la detección del punto final puede hacerse por métodos fotométricos.

Las "valoraciones extractivas fotométricas", recientemente desarrolladas (342), tienen una mayor sensibilidad y sobre todo, selectividad, en comparación con el método visual, siendo además, posible en algunos casos, la valoración de dos o más metales en forma sucesiva.

También se han aplicado a la técnica en cuestión, método rediométricos, valorando con una disolución de un radioisótopo ( o utilizando un indicador radiactivo ), y midiendo el incremento en la actividad de la fase orgánica. Estas valoraciones pueden aventajar a las fotométricas en sensibilidad y selectividad y es posible en muchos casos, la valoración consecutiva de dos o más elementos; sin embargo, son mucho menos utilizadas, por el hecho de precisar de equipo especial.

En cualquiera de los casos citados, el proceso consiste en que el ión metálico a valorar  $M^{+m}$ , reacciona con el agente quelante extractivo AH ( generalmente un ácido débil y, casi siempre, presente en la fase orgánica ), formándose el quelato  $MA_m$ , según la ecuación:



Este proceso es sustancialmente diferente a la extracción de quelatos, ya que este último proceso implica que el agente extractante se encuentra siempre en exceso, - por lo que la concentración del metal no influye en el equilibrio de extracción, mientras que, en las valoraciones extractivas, antes del punto de equivalencia la extracción sucede en presencia de un exceso de ión metálico y, solamente cuando se ha sobrepasado el punto de equivalencia la extracción, ocurre en exceso de agente extractante.

En condiciones subestequiométricas, el cálculo del pH de extracción cuantitativa puede hacerse mediante la ecuación de Ruzicka y Stary (343), que demostraron que, en estas condiciones es mayor la selectividad:

$$pH = \frac{1}{m} \cdot \log C_{AH} - \frac{1}{m} \cdot \log \left( C_M - \frac{C_{AH}}{m} \cdot \frac{V_O}{V} \right) - \frac{1}{m} \cdot \log K - \log C_{AH} + 3 \quad [34]$$

donde:  $C_{AH}$  = formalidad del agente quelante en la fase orgánica.

$C_M$  = formalidad inicial del ión metálico en la fase acuosa.

$$K = \text{constante de equilibrio} = \frac{[MA_m]_O [H^+]^m}{[M^{+m}] [AH]_O^m}$$

$V$  y  $V_O$  son los volúmenes de las fases acuosa y orgánica respectivamente.

Teniendo en cuenta los razonamientos anteriores podemos distinguir dos tipos de valoraciones; unas en las -

que, después de cada adición de agente quelante y su agitación, se procede a la separación de las dos fases y otras en las que no se procede a esta separación.

Las primeras resultan ventajosas cuando la detección se hace de forma visual o radiométrica, puesto que, -- permite comparar coloraciones o actividades aisladamente, - en ellas es aplicable la teoría de la extracción subestequiométrica hasta el punto de equivalencia.

En el segundo tipo de valoraciones no se puede aplicar este tratamiento teórico, y son mas adecuadas cuando se pretende automatizar el proceso.

El tratamiento teórico en este caso, ha sido desarrollado por Galik (342), para determinaciones fotométricas y por Duncan y Thomas (344), para determinaciones radiométricas.

Supongamos el proceso descrito anteriormente --- (ecuación [33] ), si el proceso sigue la ley de Beer, la absorbancia del extracto vendrá dada por :

$$A = l ( \epsilon_{MA_m} [MA_m]_o + \epsilon_{AH} [AH]_o ) \quad [35]$$

donde  $l$  es el camino óptico y  $\epsilon$ , la absortividad molar de las especies.

La concentración de equilibrio del quelato en la fase orgánica, puede ser calculada a partir de la concentración inicial del ión metálico en la fase acuosa. Es necesario además, tener en cuenta que la extracción se produce con una cierta eficiencia lo que puede ser considerado, introducien

do el coeficiente de eficiencia de extracción  $E \leq 1$ , que -- viene expresado por:

$$[MA_m]_o = E \cdot \frac{C_{HA}}{m} \quad [36]$$

La concentración de equilibrio del agente valorante no coordinado en la fase orgánica, puede ser calculado a partir de la expresión de la constante de equilibrio:

$$[AH]_o = [H^+] \sqrt[m]{\frac{[MA_m]_o}{K [M]}} \quad [37]$$

donde  $[M]$ , es la concentración en el equilibrio del metal libre en fase acuosa que puede ser expresada como:

$$[M] = C_M - \frac{V_o}{V} [MA_m]_o \quad [38]$$

La cantidad de valorante añadido en un cierto momento de la valoración (a), viene dado por:

$$a = \frac{C_{AH} V_o}{m C_m V} = \frac{[AH]_o + [MA_m]_o}{m C_m} \frac{V_o}{V} \quad [39]$$

Combinando las ecuaciones [36] y [39], y sustituyendo en la [35], se obtiene la expresión:

$$A = 1 \left( \epsilon_{MA_m} E a C_M \frac{V}{V_0} + \epsilon_{AH} [H^+] \right) \sqrt[m]{\frac{F a V}{K(1-Fa)V_0}} \quad [40]$$

La cantidad de valorante 'a', depende del valor del producto Fa, según la expresión ( se supone que no hay variación en el volumen ):

$$a = Fa + \frac{[H^+] V_0}{m C_M V} \sqrt[m]{\frac{F a V}{K(1-Fa)V_0}} \quad [41]$$

Sustituyendo valores de Ea ( en el intervalo --- 0 - 1 ), se obtienen valores de A y a, que representados permiten obtener la curva de valoración si los valores de K,  $C_M$ ,  $\epsilon_{MA_m}$ , y  $\epsilon_{AH}$ , son conocidos o supuestos.

A menudo, la longitud de onda puede seleccionarse de forma que, únicamente el valorante o el quelato absorban, lo cual supone que  $\epsilon_{MA_m} = 0$  ó bien,  $\epsilon_{AH} = 0$ , y las ecuaciones anteriores se ven considerablemente simplificadas.

En algunas ocasiones, no es interesante trabajar a la longitud de onda máxima de absorción del quelato o del reactivo; p.e., supongamos que solamente el reactivo absorbe, luego las lecturas de absorbancia serán prácticamente cero -- hasta las inmediaciones del punto final, pasado el cual, aumentarán considerablemente. Si en la disolución existe otro metal que pueda formar quelato con el mismo reactivo y cuyo quelato no absorba tampoco, lo que obtendremos en la valoración será, la suma de los dos metales, ahora bien, si la extracción del segundo metal es poco eficiente, no solo no puede determinarse la suma de ambos, sino que, además, es imposi-

ble valorar el primer metal. Es pues de la máxima importancia la selección de la longitud de onda de trabajo a fin de mejorar, cuando sea necesario, la selectividad del método.

La valoración selectiva de un metal es posible, si las constantes de estabilidad de los complejos ( para el metal y los iones interferentes ), son lo suficientemente diferentes para que el segundo metal se extraiga solo parcialmente; si los dos complejos absorben a longitudes de onda suficientemente separadas o si los coeficientes de extinción molar de los complejos son suficientemente distintos. En general es más sencillo y selectivo el proceso, pues, operando a la longitud de onda máxima del complejo en cuyas condiciones la ecuación [40] , queda:

$$A = 1 - \epsilon_{MA_m} E a \frac{V}{V_o} C_M \quad [42]$$

También el pH de la fase acuosa tiene importancia en las valoraciones fotométricas extractivas, y para calcular su intervalo, Galik (341) utiliza el siguiente razonamiento.

Suponiendo que sólo el complejo absorbe, el punto final viene dado por la intersección de dos líneas rectas, una que pasa por el origen y otra paralela al eje de abscisas ( de volúmenes ), si no existe otro metal capaz de absorber. Las ecuaciones para esas dos líneas se obtienen de las ecuaciones [40] y [41]:

$$\begin{aligned} A &= 2 A_{0.5} a \\ A &= \epsilon_{MA_m} C_M V / V_o \end{aligned} \quad [43]$$

donde  $A_{0.5}$  es la absorbancia medida después de la adición - del 50 % de la cantidad equivalente de valorante.

El error de la valoración,  $\Delta$ , puede ser defini- do como la diferencia entre el valor de abcisa en la inter- sección de líneas ( $a_{pf}$ ) y el valor que debería tomar teó- ricamente en el punto de equivalencia ( se toma la unidad )

$$\Delta = a_{pf} - 1 = \frac{1}{E_{0.5}} - 1 \quad [44]$$

donde  $E_{0.5}$  es el valor del coeficiente de eficiencia en --- punto 50% de valoración.

Si queremos que el error sea menor sea menor del 1%, el pH de la fase acuosa deberá ser tal que en el punto - a = 0.5 , la eficiencia en la consumición del valorante sea al menos 0.99 (  $E_{0.5} \cdot 1 / 1.01 = 0.99$  ). Sustituyendo este - valor en la ecuación [41] , el intervalo de pH puede ser -- calculado:

$$pH_t = 2.35 - \frac{1}{m} \log K - \log mC_M - \frac{m-1}{m} \log \frac{V}{V_o} \quad [45]$$

que es el valor de pH permitido para asegurar un error infe- rior al 1% en la valoración debido a este parámetro. Valores de pH mayores, pueden ser utilizados, siempre y cuando otros factores no impongan nuevas limitaciones ( hidrólisis del -- metal, disociación del valorante en la fase acuosa, etc.).

El tratamiento anterior no solo es plicable a la ditizona, lógicamente, por lo que se <sup>ha</sup>expuesto con carácter - general.

Las ventajas de esta técnica con respecto a los métodos descritos anteriormente, radica en la ausencia de la necesidad de trazar curvas de calibrado y en la posibilidad, apuntada, de valoración consecutiva de dos o más elementos en la misma muestra, sin necesidad de realizar otras separaciones previas. Sin embargo, plantea la necesidad de estandarizar previamente la solución valorante ( ditizona ) y la dificultad de su realización ( imposibilidad en algunos casos ), en aquéllos elementos que forman ditizonatos secundarios en defecto de ditizona ( en cuyo caso aparecen varios tramos de recta, en la gráfica, que corresponden al paso de unos índices de coordinación a otros ).

La cuarta de las variantes mencionadas, consiste en la formación del ditizonato en la misma forma que en los dos, primeramente descritos, y su medida fotométrica, tal y como se efectúa en el método del bicolor.

Una vez medida la solución se procede a la destrucción del ditizonato metálico, midiendo el aumento en la absorbancia de la solución orgánica debido a la liberación de la cantidad correspondiente de ditizona.

Este método fue introducido por Irving y col.-- (345), para la determinación de plomo y otros elementos, basándose en los inconvenientes que, tanto, el método del monocolor como el de la mezcla de colores plantean ( y que -- han sido ya discutidos ) y a la dificultad de almacenamiento de las soluciones de ditizona y el relativamente corto espacio de tiempo durante el que éstas muestran resultados satisfactorios ( si bien este problema puede ser resuelto -- por medida a dos longitudes de onda seleccionadas (346) -- que, sin embargo, supone un aumento en las operaciones implicadas en el proceso ).



Otro problema que puede ser solucionado por aplicación del método de "reversión", lo constituyen las posibles aportaciones de color, extrañas al proceso de formación del ditizonato, propiamente dicho ( p.e., coloraciones amarillas debidas a compuestos grasos, etc. ), que lógicamente, no pueden ser tenidos en cuenta mediante blancos de reactivos, cuando se trata de materiales orgánicos o biológicos.

Denominando  $A_m$  a la absorbancia de la solución mezcla de colores ( ditizonato + ditizona libre ), conteniendo una concentración  $C_c$  de ditizonato y  $C_r$  de ditizona en exceso, además de una concentración  $C_i$  de impurezas ( otros ditizonatos metálicos interferentes y compuestos extraños ) coloreadas y considerando la aditividad de la ley de Beer:

$$A_m = \epsilon_r C_r + \epsilon_c C_c + \sum \epsilon_i C_i \quad [46]$$

(donde se supone un paso óptico de 1.0 cm, siendo los coeficientes de extinción molar los correspondientes a cada especie particular a la longitud de onda medida ).

Supongamos ahora que una parte ( o el total ), de esta fase orgánica es agitada con un reactivo que descomponga únicamente el ditizonato de interés para nosotros, permitiendo el paso del ión metálico a la fase acuosa, mientras quedará en la fase orgánica una cantidad equivalente a  $2C_c$ , ( el razonamiento está hecho para un metal divalente ), de ditizona liberada ( proceso de reversión ). La absorbancia medida a la misma longitud de onda , de la nueva fase orgánica, tendrá un valor  $A_r$ , que podemos expresar como :

$$A_r = \epsilon_r C_r + 2 \epsilon_r C_c + \sum \epsilon_i C_i \quad [47]$$

El aumento en la lectura de absorbancia, en virtud del proceso de reversión, se obtendrá por diferencia de las dos ecuaciones anteriores :

$$R = A_r - A_m = ( 2 \epsilon_r - \epsilon_c ) C_c \quad [48]$$

En esta última ecuación se vé claramente que la concentración del metal analizado en la solución inicial, queda directamente relacionada con el valor de "reversión" "R", obtenido y que la sensibilidad del método espectrofotométrico será tanto mayor, cuanto mayor sea la diferencia --  $( 2 \epsilon_r - \epsilon_c )$ , lo que suele ocurrir en la mayoría de los -- casos trabajando a 620 nm ( longitud de onda máxima de la -- ditizona ).

De estas consideraciones, parece evidente inferir que el método no presenta interferencias de ningún tipo, lo que resulta completamente cierto, siempre y cuando el -- término  $\sum \epsilon_i C_i$ , permanezca constante en ambas fases del proceso, y es en este punto donde, lógicamente, suelen plantearse los problemas, constituyendo la selección del agente de reversión ( soluciones ácidas por lo común ), el punto crítico de la cuestión.

El método de reversión es, en general, más laborioso y resulta adecuado para la puesta punto de otros procedimientos, así como, para la comprobación de los resultados obtenidos por los anteriores o en aquéllos casos en los que la separación de las interferencias es complicada ( p.e. Pb ).

Todos los métodos anteriormente descritos, han sido estudiados y aplicados a lo largo del presente trabajo al caso concreto de la CMC-Na, por lo que las características

propias de cada uno, para cada elemento en particular serán discutidas, posteriormente, en la parte Experimental.

#### I.6.1.4.- SEPARACIONES CON 8-HIDROXIQUINOLEINA.

La 8-hidroxiquinoleína ( HOx, oxina ), es anfótera (347), disolviéndose, por tanto, en disoluciones alcalinas como oxinato y en disoluciones ácidas como ión oxonio. Es soluble en cloroformo, benceno, tetracloruro de carbono, etanol, acetona y otros disolventes orgánicos. La distribución de la oxina en disoluciones acuosas es función del pH del medio.

Forma complejos con numerosos elementos, tal y como se ha indicado en la Figura 12, Las condiciones de -- formación de oxinatos metálicos han sido ampliamente investigadas ( 348,349,350,351). Los metales forman complejos - con oxina en razón 1:2, 1:3 ó 1:4, de acuerdo con la carga del ión metálico considerado.

Las soluciones de todos los oxinatos metálicos son coloreadas ( predominantemente amarillas ), y los diferentes métodos espectrofotométricos, descritos en la sección anterior son aplicables, con sensibilidades moderadas.

Los derivados de la oxina han sido, asimismo, - aplicados como medio de separaciones por extracción y determinación de diversos elementos (352).

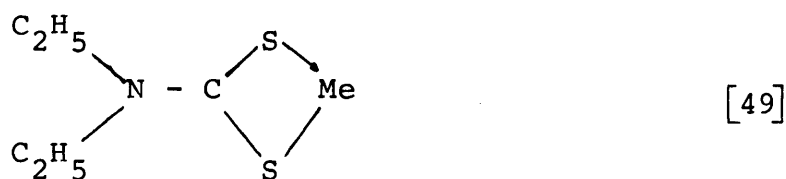
#### I.6.1.5.- SEPARACIONES CON DITIOCARBAMATO.

El dietilditiotiocarbamato sódico ( DDTC-Na ), es el ditiocarbamato mas comunmente utilizado para la separación de trazas y particularmente para su posterior determinación espectrofotométrica (353,354,355).

Los elementos que producen reacción con el --- DDTC-Na, han sido tabulados en la Figura 12. Los ditiocarbamatos metálicos son poco solubles en agua y más en cloroformo, tetracloruro de carbono, dietileter, acetato de isoamilo, piridina y acetona.

En general, el color de los ditiocarbamatos es poco intenso, por lo que los métodos espectrofotométricos basados en sus reacciones, son relativamente poco sensibles.

En las reacciones del DDTC-Na con iones metálicos se forman anillos quelatos de 4 eslabones, poco comunes, en otros reactivos (331):



La dependencia de la extracción de los ditiocarbamatos con el pH ha sido estudiada por Bode (356). Los respectivos complejos de Bi, Fe, Cu, Ni, Co y Pb son extraídos en tetracloruro de carbono en un margen de pH 4 -11; Te a - pH 4 - 9; As y Sn en el margen 4 - 6 y Mn entre 6 - 9. Números metales pueden ser extraídos en cloroformo de solucio

nes fuertemente ácidas (357). Los complejos de Nb, Ru, Rh, Os, Ir y Pt son difícilmente extraíbles (358).

El dietilditiotiocarbamato sódico se descompone en soluciones ácidas formando dietilamina y sulfuro de carbono (356), por lo que sus soluciones deben ser almacenadas a -- pH = 9 .

El dietilditiotiocarbamato amónico, soluble en cloroformo y estable en soluciones ácidas, es un reactivo más conveniente que el DDTC-Na.

Las estabilidades relativas de los diferentes -- complejos son bastante diferentes, lo que permite su utilización en métodos por desplazamiento (359).

Otros ditiocarbamatos ( dibencilditiotiocarbamato, pirazolinditiotiocarbamato, pirrolidinditiotiocarbamato, dibutilditiotiocarbamato, fenilhidrazinditiotiocarbamato, entre otros ), han sido utilizados también, para la separación de trazas metálicas y su posterior determinación (360,361).

#### I.6.1.6.- OTROS REACTIVOS UTILIZADOS EN EXTRACCION.

Otros numerosos reactivos, orgánicos o inorgánicos, han sido utilizados con fines de separación de trazas por procedimientos de extracción líquido-líquido, de los - que la bibliografía ha reunido un gran número (111,331).

Se citan únicamente, a continuación, algunos de los mas utilizados, junto con los ya descritos.

- .- Azoreactivos.
- .- Azocompuestos N-heterocíclicos ( PAN, PAR, etc. )
- .- Azocompuestos arsónicos ( Arsenazo I, Thoron I, Arsenazo III, Clorofosfonazo III, etc. )
- .- Otros Azocompuestos ( Sulfoclorofenol S, Sulfonitrofenol M, Cromotropo 2B, etc.)
- .- Reactivos del Trifenilmetano y Xanteno ( Violeta de pirocatecol, Eriocromocianina R, etc. )
- .- Otros. ( Formaldoxima, Tiocianato, Tionalida, Acido Tánico, Halocomplejos, Acido Rubeánico, Cupferron, Dime-tilglioxima, Alfa-benzoinoxima, Salicilaldoxima, Alfa-nitroso-beta-naftol, ditiol, morina, etc.).

#### I.6.2.- SEPARACIONES POR MEDIO DE CROMATOGRAFIA DE CAMBIO IONICO.

La separación y concentracion de trazas de -- elementos, puede ser efectuada por medio de cambiadores sin-  
téticos.

Los procesos de cambio iónico están basados en el intercambio reversible de iones entre la resina cambiado ra sólida y la disolución eluyente. La separación depende - de las diferencias en la estabilidad de los complejos posi- bles y de las diferencias asociadas a los coeficientes de - distribución.

El proceso ha sido tratado teórica y práctica-- mente en un buen número de monografías (362,363,304,364), y trabajos de revisión (365) y asimismo, todos los textos de Química Analítica dedican capítulos más o menos extensos -

al tratamiento teórico de las separaciones por cambio iónico (305,306).

Generalmente, los cambiadores iónicos consisten en una matriz de fibras entrecruzadas de polímeros hidrocarburos, que contienen grupos funcionales ionizables. Estos grupos funcionales son, en el caso de cambiadores catiónicos  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ , y para los cambiadores aniónicos,  $-\text{N}^+\text{R}_3$ ,  $-\text{NR}_2$ ,  $-\text{NHR}$  y  $-\text{NH}_2$ .

Un cambiador catiónico típico, fuertemente ácido se obtiene por sulfonación de un copolímero consistente en poliestireno entrecruzado con divinilbenceno (DVB). El contenido en DVB en la reacción de polimerización determina el grado de entrecruzamiento, que constituye un factor de gran importancia en las propiedades del cambiador. El carácter fuertemente ácido lo proporcionan los grupos sulfónicos.

Los cambiadores catiónicos pueden ser utilizados en forma hidrógeno ( $\text{H}^+$ ), o, en forma sodio ( $\text{Na}^+$ ), o en formas similares, dependiendo del catión unido a los grupos ácidos.

En los cambiadores aniónicos, el carácter fuertemente básico es impartido por aminas cuaternarias. Los cambiadores aniónicos son, normalmente utilizados en forma  $\text{OH}^-$  ó en forma cloruro ( $\text{Cl}^-$ ) y también, en forma yoduro, nitrato, etc.

La selección del tamaño de malla, cantidades de resina y tamaño de las columnas, ha sido descrita detalladamente por Auboin y Laverlochere (366).

La "capacidad de intercambio" de la columna depende de la cantidad de resina y de la capacidad de intercambio de la resina utilizada. Esta es una medida de la eficiencia de la resina para ligar cationes y suele tener un valor de 4-5 meqs, para resinas fuertemente ácidas y de 2-3 meqs para resinas fuertemente básicas. Sin embargo, el factor interesante, en este sentido, no es la capacidad de intercambio de la columna, sino la "capacidad de saturación", que es la máxima capacidad de retención de un ión en la columna, dependiendo del tamaño y diámetro de la columna, tamaño de partícula de la resina, flujo de elución y otros -- parámetros experimentales, resultando, en definitiva, --- siempre inferior a la capacidad de intercambio teórica.

Otro factor de interés es el "coeficiente de distribución" (D), que, para un elemento particular, en un -- cambiador dado y en un medio particular, es la razón de la concentración en la fase sólida (resina)  $C_r$  (mmoles/g de -- resina seca), y la concentración del elemento en la solución en equilibrio con el cambiador  $C_{aq}$  (mmoles/ ml de solución):

$$D = \frac{C_r}{C_{aq}} \quad [50]$$

La capacidad de un cambiador iónico para retener un elemento de una solución complejante particular puede ser representada gráficamente como  $\log D$ , frente a la concentración del agente complejante. Los complejantes que forman complejos con los iones, alteran de forma significativa la afinidad de las resinas por esos iones, por lo que la --- elección de la resina, debe ser efectuada, no solo en función de las especies a separar, sino también en función del medio considerado, en cada caso.



Recientemente han empezado a utilizarse cambiadores líquidos (367,368), que, cada día, van encontrando mas aplicaciones. También han sido desarrollados cambiadores -- iónicos más selectivos, incorporando como grupos funcionales ligandos quelantes (369,370), así como cambiadores iónicos de tipo redox (371) y métodos de cambio iónico en medios -- acuoso-orgánicos (372).

#### I.6.2.1.- UTILIZACION DE CAMBIADORES CATIONICOS.

Los cambiadores catiónicos, fuertemente ácidos, tales como Dowex 50, Amberlita IR-120 y KU-2, son los más -- comunmente utilizados en separaciones de elementos por ---- cambio iónico. Strelow (373), Mann y Swanson (374), Nelson, Murase y Kraus (375), han publicado diagramas de distribución para elementos individuales en cambiadores fuertemente ácidos y en medio clorhídrico.

El ácido fluorhídrico ha sido, también, estudiado ampliamente, para separaciones con cambiadores catiónicos (376). También ha sido estudiado el ácido bromhídrico (377, 378). Los siguientes agentes complejantes han sido, asimismo, utilizados en separaciones con resinas fuertemente ácidas; - sulfocianuro (379), sulfato(380), oxalato (381), acetato(382) nitrito (383), sulfosalicilato (384), y varias complexonas - (AEDT, NTA, EGTA, DTPA), (385).

#### I.6.2.2.- UTILIZACION DE CAMBIADORES ANIONICOS.

Los cambiadores aniónicos más comunmente utilizados son Dowex 1, Amberlita IRA-400 y AV-17, entre otros.

Brooks (386) estudió la separación de diversos elementos en medio clorhídrico. Faris (387) estudió la separación con ácido fluorhídrico y ha sido también, estudiado el sistema mixto HF - HCl (388).

Han sido, también, publicados estudios sobre -- separaciones con ácido bromhídrico (389), ácido acético --- (390), ácido oxálico (391), medio tartrato (392), medio nitrato (383) y diversas complexonas (385).

Varios metales han sido separados, asimismo, en resinas aniónicas débilmente básicas en medio clorhídrico (393) y sulfocianuro (394).

#### I.6.2.3.- OTROS TIPOS DE CROMATOGRAFIA.

En el análisis cuantitativo de trazas, han sido utilizadas, la práctica totalidad de las técnicas cromatográficas aunque, sin duda, ha sido la cromatografía de ---- cambio iónico la más utilizada.

Así, por ejemplo, King y col., (395) separaron trazas de cobalto en productos vegetales por cromatografía de adsorción sobre alúmina con nitroso-R-sal.

Las celul osas y sus derivados han sido, también, empleados en la separación de trazas por cromatografía de - adsorción. Así Venturello y Ghe (396), utilizaron oxicelulo sa, derivado éste, también utilizado por Schulek, Ramport-Horvath y Losztity (397), carboxicelulosa (398) y carboxi-- metilcelulosa (399).

Fierson y col, (400), utilizaron la cromatogra fía sobre papel para la separación de Co, Ni, Cu y Zn, etc., entre otros muchos.

#### I.6.3.- OTROS METODOS DE SEPARACION DE TRAZAS.

Tal y como se dijo anteriormente, son varios los métodos que, con profusión, vienen siendo utilizados en la separación de trazas metálicas, dos de los cuales han sido descritos de forma muy breve, pero, la coprecipitación, las separaciones electroquímicas y la volatilizaci3n (111,331) son métodos, también utilizados y sobre los cuales no se --- entra en discusi3n en la presente memoria, por el hecho de no haber sido utilizados de forma especifica en el trabajo, cuyos resultados se exponen.

## II.- PARTE EXPERIMENTAL.



## II.1.- MATERIAL Y REACTIVOS UTILIZADOS.

Para las experiencias realizadas sobre la determinación de los diferentes elementos, mineralización de las muestras, separaciones previas, estudio de interferencias, y determinaciones propiamente dichas, fué necesario disponer de los siguientes reactivos:

### a) Mineralización de las muestras.

Técnica del frasco.- Perhydrol 30% (Merck)  
Hidróxido Sódico (Merck)  
Oxígeno Medicinal (S.E.O.)

Mezcla Sulfonitrato-perclórica.- Acido Sulfúrico cc. (Merck)  
Acido Nítrico 65% (Merck)  
Acido Perclórico 70% (Merck)

Reactivo de Fenton.- Agua Oxigenada 36% (C.Erba)  
Sulfato Ferroso  $7H_2O$  (Merck)  
Acido Sulfúrico cc. (Merck)  
Acido Nítrico 65% (Merck)  
Acido Ascórbico (Merck)

### b) Separación y determinación de los elementos y estudio de interferencias.

Azufre: (Valoración con  $Ba(II)$ , con Sulfonazo III como indicador)

Acetona (M & B )  
Perclorato Bórico (C.Erba)

Titriplex III (Merck)  
Púrpura de Ftaleina (Merck)  
Sulfonazo III (Schuchardt)  
Acido Perclórico 70% (Merck)  
Azufre Elemental patrón 99.999%

*(Valoración con Ba(II), con Arsenazo III como  
indicador )*

Alcohol Isopropílico (M & B)  
Acido Acético Glacial (Merck)  
Arsenazo III (Schuchardt)  
Acetato Bárico (Merck)  
Titriplex III (Merck)  
Púrpura de Ftaleina (Merck)  
Azufre Elemental patrón 99.999%

Arsénico: *(Determinación yodimétrica)*

Yodo Resublimado (Merck)  
Almidón Soluble (Mallinkrodt)  
Acido Clorhídrico 37% (Merck)  
Bicarbonato Sódico (Merck)  
Yoduro Potásico (Panreac)  
Anhídrido Arsenioso (Merck)  
Acido o-Arsanílico (B.D.H.)

*(Determinación por el método de Vasak y Sedivec)*

Zinc Metálico Granulado (Merck)  
Dietilditiocarbamato de Plata (Merck)  
Etanolamina (R.de Haen)  
Cloroformo (Merck)  
Anhídrido Arsenioso (Merck)  
Acido o-Arsanílico (B.D.H.)

*(Determinación por el método de Goryhusina y colaboradores )*

Acido Clorhídrico (Merck)  
Anhídrido Arsenioso (Merck)  
Acido o-Arsanfílico (Merck)  
Tetracloruro de Carbono (Merck)  
Acido Ascórbico (merck)  
Molibdato Amónico (Merck)  
Tartrato Acido de Potasio (Merck)  
Tricloruro de Antimonio (Riser)  
Permanganato Potásico (Merck)  
Cloruro Sódico (Merck)  
Nitrato Sódico (Merck)  
Sulfato Cúprico (Merck)  
Sulfato de Niquel (Merck)  
Acido Silícico (Probus)  
Fosfato Disódico (Probus)  
Fosfato Trisódico (Probus)

*(Determinación por el método cinético de Tarumoto y Freiser )*

Anhídrido Arsenioso (Merck)  
Bromato Potásico (Merck)  
Yoduro Potásico (Merck)  
Acetato Sódico  $4H_2O$  (Merck)  
Almidón Soluble (Mallinckrodt)  
Tetróxido de Osmio (Merck)  
Bromuro Potásico (Merck)  
Acido Fórmico (Merck)  
Hidróxido Sódico (Merck)  
Sulfato de Hidrazina (Merck)



Mercurio: *(Determinación bicolor con Ditizona)*

Acido Clorhídrico 37% Merck)  
Acido Acético 96% (Merck)  
Acetato Sódico  $4H_2O$  (Merck)  
Clorhidrato de Hidroxilamina (Probus)  
Cloruro Mercúrico (Schering-Kahlbaum)  
Ditizona (Merck)  
Titriplex III (Merck)  
Urea (C.Erba)  
Hidróxido Sódico (Merck)  
Nitrito Sódico (C.Erba)  
Cloroformo (Probus)

*(Determinación monocolor con Ditizona)*

Acido Clorhídrico 37% (Merck)  
Acido Acético 96% (Merck)  
Acetato Sódico  $4H_2O$  (Merck)  
Clorhidrato de Hidroxilamina (Schuchardt)  
Cloruro Mercúrico (R. de Haen)  
Ditizona (Merck)  
Cloroformo (Panreac)  
Titriplex III (Merck)  
Urea (Merck)  
Hidróxido Sódico (Merck)  
Nitrito Sódico (Merck)  
Acido Bórico (Merck)  
Selenio Metálico Negro (Merck)

Plomo: *(Determinación monocolor con Ditizona)*

Acido Clorhídrico 37% (Merck)  
Amoníaco 25% (Merck)  
Citrato Diamónico (Merck)  
Cianuro Potásico (Merck)  
Clorhidrato de Hidroxilamina (Probus)  
Nitrato de Plomo (Fischer)  
Acetato de Plomo (Mallinckrodt)

Nitrato Potásico (Merck)  
Titriplex III (Merck)  
Naranja de Xilenol (Merck)  
Hexametilentetramina (Merck)  
Ditizona (Merck)  
Cloroformo (Probus)

*(Determinación por el método de reversión )*

Acido Nítrico 65% (Merck)  
Amoniac 25% (R. de Haen)  
Ditizona (Merck)  
Cianuro Potásico (Merck)  
Citrato Diamónico (R.de Haen)  
Tetracloruro de Carbono (R.de Haen)  
Clorhidrato de Hidroxilamina (Scharlau)  
Sulfato Férrico Amónico  $12\text{H}_2\text{O}$  (Merck)  
Oxido de Plomo (Merck)  
Rojo Fenol (R.de Haen)

Zinc: *(Determinación por el método de Marczenko)*

Acido Acético 96% (Merck)  
Acetato Sódico  $4\text{H}_2\text{O}$  (Merck)  
Tiosulfato Sódico (Merck)  
Oxido de Zinc (Merck)  
Amoniac 25% (Merck)  
Ditizona (Merck)  
Tetracloruro de Carbono (Merck)

*(Determinación por el método de Westöö)*

Amoniac 25% (Merck)  
Ditizona (Merck)  
Tetracloruro de Carbono (Merck)  
Acido Cítrico (Merck)  
Citrato Sódico (Merck)

Cianuro Potásico (Merck)  
Hidróxido Sódico (Merck)  
Acido Bórico (Merck)  
Pirita de Hierro (Merck)  
Rojo de Metilo (P.Fobus)  
Sulfato Férrico Amónico  $12\text{H}_2\text{O}$  (Merck)  
Carbonato de Cadmio (Schering-Kahlbaum)  
Nitrato de Cobalto (Merck)  
Oxido de Plomo (Merck)  
Nitrato de Niquel (C.Erba)  
Cloruro de Manganeso(II) (B.D.H.)  
Cloruro Stannoso (Merck)  
Perclorato Sódico (Merck)  
Nitrato Sódico (Merck)  
Sulfato Sódico (Merck)

*(Determinación por valoración extractiva fotométrica con Ditizona )*

Tiosulfato Sódico  $5\text{H}_2\text{O}$  (Merck)  
Oxido de Zinc (Merck)  
Amoniac 25% (Merck)  
Ditizona (Merck)  
Tetracloruro de Carbono (Merck)  
Citrato Sódico (Merck)  
Cianuro Potásico (Merck)  
Yoduro Potásico (Merck)  
Acetato Amónico (Merck)  
Fluoruro Sódico ( Schering-Kahlbaum)  
Sulfato Férrico Amónico  $12\text{H}_2\text{O}$  (Merck)  
Resina Aniónica Dowex 1-X-2 (50-100 mallas)

Cadmio: *(Determinación espectrofotométrica con Ditizona)*

Hidróxido Potásico (C.Erba)  
Hidróxido Sódico (Merck)  
Acido Clorhídrico (R.de Haen)

Ditizona (Merck)  
Tetracloruro de Carbono (Merck)  
Acido Nítrico 65% (Merck)  
Resina Amberlita IRA-400 (B.D.H. std grade)  
Nitrato de Cadmio  $4\text{H}_2\text{O}$  (Merck)  
Sulfato Cúprico  $5\text{H}_2\text{O}$  (Merck)  
Cobre Electrolítico (C, Erba)  
Oxido de Plomo (Merck)  
Oxido de Bismuto (D'Hemio)  
Oxido de Zinc (Merck)  
Cloruro Mercúrico Sublimado (R.de Haen)  
Nitrato de Niquel (Merck)  
Nitrato de Cobalto  $6\text{H}_2\text{O}$  (Merck)  
Sulfato Férrico Amónico  $12\text{H}_2\text{O}$  (Merck)  
Rojo Fenol (R.de Haen)

En todas las ocasiones los reactivos utilizados eran de calidad, "para análisis".

#### II.1.1.- PREPARACION DE LAS SOLUCIONES.

En el transcurso de las experiencias fue necesario preparar un gran número de disoluciones, bien como soluciones standard, como para el estudio de diversas interferencias y experiencias accesorias. En el presente epígrafe se describirá el procedimiento de preparación y purificación, en su caso, de las disoluciones que a la postre, demostraron ser necesarias para el desarrollo de los métodos de análisis propuestos, prescindiendo de aquéllas que fueron utilizadas en estudios de interferencias y experiencias accesorias, indicandose en el lugar correspondiente las características de estas disoluciones.

Se seguirá en este desarrollo un criterio alfabético, para su más fácil localización y a fin de evitar -- repeticiones , innecesarias, en los casos en los que, diversos métodos utilizan las mismas o similares disoluciones.

Solución de Acetato Bárico 0.1N.- Se disuelven 5.57 g de -- acetato bárico cristalizado en 500 ml de agua. Esta disolución se valora con disolucion normalizada de AEDT 0.1 M.

Soluciones de Acetato Bárico Diluidas.- 10 ml de la disolu-- ción anterior se llevan con agua a 100 ml.

Solución 1.76% de Acido Ascórbico.- Se pesan 0.88 g de ácido ascórbico y se disuelven en 50 ml de agua. Esta disolución debe prepararse inmediatamente antes de su utilización.

Solución de Acido Cítrico .- Se pesan 33.0 g de ácido cítrico cristalizado y se llevan a 500 ml con agua -- libre de metales.

Solución de Acido Clorhídrico 2M.- Se toman 166.3 ml de ClH 37% d= 1.186 y se diluyen a 1000ml con agua libre de metales.

Solución de Acido Clorhídrico 1M.- Se toman 83.1 ml de ClH - 37% d= 1.186 y se diluyen a 1000 ml con agua libre de metales.

Solución de Acido Nítrico 1M.- Se toman 69.3 ml de NO<sub>3</sub>H 65% d=1.40 y se diluyen a 1000 ml con agua libre de metales.

Solución de Acido Nítrico 2%.-Se diluyen con agua libre de - metales 20 ml de NO<sub>3</sub>H 65% hasta 1000 ml.

Solución de Acido Nítrico 1%. - Se diluyen con agua libre de metales 10 ml de  $\text{NO}_3\text{H}$  65% hasta 1000 ml.

Solución de Acido Nítrico 0.03%. - Se diluyen con agua libre de metales 0.3 ml de ácido nítrico 65% hasta - 1000 ml ( debe comprobarse, y en caso contrario ajustarse, que el pH final de esta disolución es 2.4)

Solución de Acido Sulfúrico 20%. - Se toman 11.4 ml de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  95-97%  $d = 1.84$  y se llevan a 100 ml con agua.

Solución de Acido Sulfúrico 1N. - Se toman 28.0 ml de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  95-97% y se llevan a 1000 con agua.

Solución de Agentes Complejantes Tamponada. - Se disuelven 340 g de tiosulfato sódico, 30 g de citrato sódico y 5 g de cianuro potásico en 500 ml de -- agua. Se divide la solución en dos porciones y se agita cada una, enérgicamente durante un buen número de minutos, en un embudo de extracción con dos porciones de 30 ml de solución de diti-- zona 0.04% ( en  $\text{Cl}_4\text{C}$ ) y dos veces con porciones de 50 ml de solución de ditizona 0.01%. La últi-- ma porción de refinado orgánico se agita con 15 ml de solución de sulfuro sódico tamponada a pH 11. Si la fase orgánica queda roja o rosa, se repite todo el tratamiento hasta que se obtengan refinados orgánicos que no manifiesten color con la solución tamponada de sulfuro sódico. La di-- tizona disuelta es eliminada, posteriormente, - por agitación con porciones de  $\text{Cl}_4\text{C}$  hasta que - no se advierta color verde en la fase orgánica. Las dos porciones se recombinan, filtran y lle-- van a 1000 ml con agua libre de metales. El pH de esta disolución debe ser proximo a 7, y re-- sulta estable durante más de un mes.

Solución de Agua oxigenada 3%. - Se toman 8.33 ml de Perhydrol 36% y se diluyen con agua a 100 ml.

Solución de Almidón 1%. - Se disuelve 1 g de almidón soluble en unos 20 ml de agua a ebullición y se diluye a 100 ml con agua, tras recuperar la temperatura ambiente. Esta disolución debe ser preparada diariamente.

Solución Amoniacal de Citrato 50%. - Puede ser preparada, alcalinizando con  $\text{NH}_3$  (  $d=0.88$  ), 500 g de ácido cítrico hasta pH 8.5 ( viraje del rojo fenol ), - dejando enfriar y llevando a 1000 ml con agua. También puede ser preparada disolviendo 500 g de citrato diamónico en unos 700 ml de agua y - añadiendo  $\text{NH}_3$  (  $d=0.88$  ) hasta viraje del rojo fenol ( se añaden 10 ml del indicador ), llevando finalmente la disolución a 1000 ml con agua libre de metales.

En cualquier caso, la solución debe ser purificada por agitación con sucesivas porciones de 10 ml de solución stock de ditizona hasta que no se aprecie cambio en el color verde de la - fase orgánica. El exceso de ditizona, disuelta, se elimina por agitación con porciones de  $\text{Cl}_4\text{C}$  hasta que no se produzca color verde en la fase orgánica.

Solución Amoniacal de Citrato 20%. - 400 ml de la solución anterior ( ya purificada ) son diluidos a 1000 ml con agua libre de metales.

Solución Stock de Anhídrido Arsenioso. - Se disuelve en unos ml de solución  $\text{NaOH}$  1N, la cantidad exactamente pesada de anhídrido arsenioso ( desecado en es-tufa ) y una vez disuelto se neutraliza con  $\text{ClH}$

1N , tamponandose la solución mediante un exceso de bicarbonato sódico y se diluye con agua - hasta el volumen adecuado ( en nuestro caso, se prepararon dos soluciones que contenían, respectivamente 0.369 mg/ml y 0.310 mg/ml)

**Solución Standard de As(III).**- La disolución anterior se diluye en proporción 1:10 ó 1:100, en función de las medidas a realizar. Esta solución debe ser preparada frecuentemente.

**Solución de Arsenazo III.**- Se disuelven 0.01 g del indicador en 100 ml de agua. La disolución es estable.

**Solución de Bromato Potásico  $2.5 \times 10^{-2}$  M.**- Se disuelven 0.417 g de  $\text{BrO}_3\text{K}$  en 100 ml de agua.

**Solución Saturada de Bromuro Potásico.**- Se disuelven aproximadamente 66 g de  $\text{BrK}$  en 100 ml de agua.

**Solución Reguladora de Acetato 1M.**- Se disuelven 68 g de acetato sódico en 500 ml de agua y se añade -- ácido acético concentrado hasta obtener una solución de pH = 4.8 - 5.0

**Solución Reguladora de Borato pH=11.5 .**- Se disuelven 61.8 g de ácido bórico y 40.5 g de hidróxido sódico en agua y se llevan a 1000 ml con agua libre de metales.

**Solución Stock de Cadmio(II).**- Se pesan exactamente 0.6861g de  $(\text{NO}_3)_2\text{Cd} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y se disuelven en agua adicionando unas gotas de  $\text{ClH}$  cc y enrasando a 250ml (la solución preparada en nuestro caso contenía 1.049 mg/ml de  $\text{Cd(II)}$ ).



Soluciones Standard de Cadmio.- 1.0 ml de la solución anterior se diluye a 100 ml con agua ( esta solución contiene 10.49  $\mu\text{g}/\text{ml}$  de Cd). 10.0 ml de la solución ahora preparada, se diluyen a 100 ml con -- agua ( esta nueva solución contiene 1.05  $\mu\text{g}/\text{ml}$  - de Cd). Estas dos soluciones deben ser preparadas cada día antes de su utilización.

Solución de Cianuro Potásico 5%.- Se disuelven 50 g de CNK en 1000 ml de agua. Esta disolución no debe almacenarse durante más de un mes ( de no disponer - de cianuro de calidad adecuada la solución puede ser purificada por agitación con solución 50% ( 1 ml por cada 100 ml de sol. de cianuro ) de  $\text{Cl}_2\text{Ca}$ , con lo que se eliminan las impurezas de plomo )

Solución de Cianuro Potásico Amoniacal.- 20 ml de la solución anterior se mezclan con 10 ml de solución de amoniacal 5 N y se diluyen a 1000 ml.

Solución de Clorhidrato de Hidroxilamina 20%.- Se disuelven 50 g del producto en 150 ml de agua libre de - metales y se neutraliza la disolución hasta pH neutro, con  $\text{NH}_3$  d=0.91, diluyendo finalmente con agua a 250 ml. Esta solución debe ser purificada por agitación con solución de ditizona, de forma similar a la descrita para otras soluciones anteriores ( pag 177 ) y no debe ser almacenada por más de algunas semanas.

Solución de Clorhidrato de Hidroxilamina 10%.- Se disuelven 10 g del producto en 100 ml de agua libre de metales. La purificación y conservación de esta disolución son similares a las descritas para la -- anterior.

Solución de Dietilditiocarbamato de Plata.- Se pesa 1.0 g - del producto sólido y se disuelven en unos ml de cloroformo. Se añaden entonces, 2 g de etanolamina y se enrasa a 250 ml con cloroformo. La solución debe ser conservada en frasco topacio y al abrigo de la luz.

Solución de Ditizona al 0.04% .- Se pesan 40.0 mg de ditizona disolviéndolos en 100 ml de  $\text{Cl}_4\text{C}$ . Esta solución se deja estar, durante 48 horas en la oscuridad y bajo refrigeración, transcurridas las - cuales se filtra por papel Whatman nº 40 (pre-viamente lavado con las primeras gotas de la disolución, que se descartan ). La solución es estable durante algunas semanas en refrigerador y oscuridad. Antes de diluirla debe permitirse que alcance la temperatura ambiente . Si la solución ha de utilizarse como solución de valoración en métodos extractivos fotométricos, debe ser standarizada frente a la solución del metal que se pretende valorar ( en nuestro caso Zn ).

Solución Stock de Ditizona.- Se disuelven, en la misma forma, 50.0 mg del producto en 100 ml de  $\text{Cl}_4\text{C}$ .

Solución de Valoración de Ditizona.- Se toman 1, 2.5 ó 5 ml ( dependiendo de las cantidades de Zn a valorar) de la solución stock y se llevan a 25 ml con ---  $\text{Cl}_4\text{C}$ . Esta solución debe ser preparada inmediatamente antes de su utilización.

Solución de Fstracción 0.01%.- Se diluyen 10 ml de la solu--ción 0.04 % de ditizona con 30 ml de  $\text{Cl}_4\text{C}$ . Esta solución es estable durante 2 días, al menos, en refrigerador y oscuridad y antes de ser utiliza-da debe alcanzar la temperatura ambiente.

Solución Standard de Ditizona.- 1.0 ml de la disolución -- stock es diluido a 25 ml con  $\text{Cl}_4\text{C}$ . Esta disolución debe ser preparada inmediatamente antes de su utilización. En cualquiera de los casos anteriores y de no disponer de una ditizona de garantía suficiente, las disoluciones stock deben ser purificadas en la siguiente forma: Una vez disuelta la ditizona se traspasa a un - embudo de decantación de tamaño apropiado. Se añaden 100 ml de solución de  $\text{NH}_3$  0.2N, aproximadamente y se agita vigorosamente hasta que el color de la fase orgánica no sea verde ( aparecerá amarillo o rosado debido a los productos de oxidación o a las impurezas ) empleando nuevas adiciones de  $\text{NH}_3$ , si fuera necesario. La fase orgánica se desprecia y sobre la acuosa se - añaden lentamente, unos ml de  $\text{ClH}$  10% hasta que la precipitación de la ditizona sea completa. Se filtra el precipitado y se lava con agua hasta que no dé reacción ácida y se seca sobre ---  $\text{SO}_4\text{H}_2$  cc, durante 3 ~~o~~ 4 días. Pulverizar y guardar en un frasco topacio seco.

Solución de Ditizona en Cloroformo.-Se disuelven 5 mg del - producto sólido en 100 ml de cloroformo. La disolución debe ser preparada frecuentemente o -- bien por dilución de otra stock, preparada, a - su vez, de forma similar a las descritas anteriormente.

Solución de EDTA 0.1 N.- Se pesan 27.22 g de titriplex III y se disuelven con agua hasta 1000 ml.

Solución Saturada de Fluoruro Sódico.- Se disuelven aproximadamente 4.0 g de  $\text{FNa}$  en 100 ml de agua fría y se filtra, tras 10 minutos de agitación.

Solución de Formiato Sódico 10%. - Se obtuvo por neutralización de una solución 10% de ácido fórmico con - NaOH hasta pH = 8 .

Solución de Amoniaco 1N. - Se toman 75 ml de  $\text{NH}_3$   $d=0.91$  y se llevan a 1000 ml con agua libre de metales.

Solución de Amoniaco 0.02 N . - Se toman 10 ml de la solución anterior y se llevan a 500 ml con agua libre de metales.

Solución de amoniaco diluida para destrucción de ditizona. - Se toma una gota de  $\text{NH}_3$  25% en 25 ml de agua.

Solución de Amoniaco 5N . - Se toman 274.5 ml del concentrado (  $d=0.91$  ) y se llevan a 1000 ml con agua.

Solución de Potasa 0.5 M . - Se pesan 28.05 g de KOH y se disuelven y diluyen a 1000 ml con agua libre de metales.

Solución de Potasa 0.1 M . - Se pesan 5.61 g de KOH y se disuelven y diluyen a 1000 ml con agua libre de metales.

Solución de Sosa al 40% . - Se pesan 200 g de NaOH y se disuelven y diluyen a 500 ml con agua libre de -- metales ( tanto esta disolución, como las anteriores, inmediatamente citadas, deben ser almacenadas en frascos de polietileno ).

Solución de Fe(III)  $10^{-2}$  M. - Se pesa la cantidad apropiada de  $(\text{SO}_4)_2\text{NH}_4\text{Fe} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  y se lleva a 1000 ml con agua y unas gotas de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ . En nuestro caso se prepararon dos soluciones que contenían respectivamente 1.11 mg/ml de Fe(III) y 23.1 mg/ml .

Solución Indicador Rojo Fenol.- Solución acuosa saturada  
( 0.1 % aproximadamente )

Solución Indicador Rojo de Metilo.- Se disuelven 0.04 g de  
la sal sódica en 100 ml de agua.

Solución de lavado (Acetato-Tiosulfato).- Se toman 10 ml de  
la solución reguladora de acético-acetato y 10  
ml de la solución 10% de tiosulfato y se llevan  
a 100 ml con agua.

Solución Stock de Mercurio (II).- Se pesan exactamente 1.354  
g de  $\text{Cl}_2\text{Hg}$  y se disuelven en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1N, enrasando  
a 1000 ml con esta disolución.

Solución Standard de Mercurio (II).- Se prepara por dilución  
de la anterior hasta conseguir una concentración  
aproximada de 1  $\mu\text{g/ml}$  en  $\text{Hg(II)}$ , o mayor, depen-  
diendo de las concentraciones a medir. Estas di-  
soluciones deben ser preparadas diariamente.

Solución de Molibdato Amónico.- Se disuelven 5.0 g del pro--  
ducto en 100 ml de agua.

Solución de Nitrito Sódico 5%.- Se pesan 5.0 g del producto  
y se disuelven en 100 ml de agua. La disolución  
debe ser preparada frecuentemente.

Solución Stock de Osmio.- Se disuelven 0.1 g de  $\text{OsO}_4$  en 25  
ml de agua con unas gotas de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  5N y se ca-  
lienta hasta disolución total.

Solución Standard de Osmio.-Se toman 1.0 ml de la disolución  
anterior y se lleva a 250 ml con agua.

Solución de Perclorato Bórico.- Se pesan 39.032 g de  $(\text{ClO}_4)_2\text{Ba} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y se llevan a un litro con agua destilada. Esta disolución se standardiza frente a AEDT 0.1M patrón, con púrpura de ftaleína como indicador (401).

Solución de Permanganato Potásico 5%.- Se disuelven 5.0 g del producto en 100 ml de agua.

Solución Stock de Plomo (II).- Se pesan exactamente 1.0772 g de óxido de plomo, desecado, y se disuelven y diluyen hasta 1000 ml con solución de  $\text{NO}_3\text{H}$  1%.

Solución Standard de Plomo (II).- 1.0 ml de la disolución -- stock, diluido a 100 ml con  $\text{H}_2\text{O}$ , proporciona una disolución de 10  $\mu\text{g}/\text{ml}$  en  $\text{Pb}(\text{II})$ . Esta disolución debe ser preparada diariamente.

Soluciones de Regeneración de la Resina Dowex 1X2.- Solución 2M de ácido nítrico ( 132.3 ml del ácido concentrado, llevados a 1000 ml ) y solución 0.1 M de yoduro potásico ( 16.7 g llevados a un litro ).

Solución de Sulfato de Hidrazina.- Solución al 1% ( 1.0 g -- del producto sólido en 100 ml de agua )

Solución de Sulfonazo III.- 0.1 g del producto se disuelven en 100 ml de agua. La disolución es estable durante meses.

Solución de Sulfuro Regulada.- Sobre 500 ml de una disolución 0.25 M de  $\text{NaOH}$  se pasa corriente procedente de un generador de  $\text{SH}_2$  hasta que el pH esté justamente, por debajo de 8 ( medido con azul de timol o pHmetro ). La solución es estable durante algo más de un mes. Disolver 61.8 g de ácido bórico y 40.5 g de  $\text{NaOH}$  en agua y llevar a un litro ) el pH de

esta disolución será próximo a 11.5).

Inmediatamente antes de su uso, se mezclan 10 ml de la solución de  $\text{SNa}_2$  con 90 ml de la disolución reguladora.

**Solución de Tartrato de Antimonio y Potasio.-** Esta disolución fué preparada por mezcla de las cantidades estequiométricas de tartrato ácido de potasio y cloruro de antimonio hasta conseguir una concentración 0.27%, lo que implica disolver 0.16 g de  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{HK}$  y 0.20 g de  $\text{Cl}_3\text{Sb}$  en 100 ml de agua.

**Solución de Tiosulfato Sódico 10%.-** Se disuelven y diluyen a 100 ml con agua, 50 g de  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

**Solución de Urea 10%.-** Se pesan 10 g de urea y se disuelven en 100 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ , la solución se purifica en la forma descrita en la pagina 177.

**Solución de Yoduro Potásico 0.25 M.-** Se disuelven 4.15 g de IK en 100 ml de agua.

**Solución Stock de Zinc(II).-** Se pesan exactamente 0.4068 g de óxido de zinc y se disuelven en la mínima cantidad necesaria, de ClH 1M, aforando a 500 ml con agua y unas gotas de ClH cc. La solución es estable durante meses, ( en nuestro caso la solución contenía 3.6563 mg/ml ).

**Solución Standard de Zinc(II).-** Se toma 1.0 ml de la solución anterior y se lleva a 100 ml con agua y - unas gotas de ClH cc. Esta solución contenía 6.56  $\mu\text{g/ml}$  de Zn(II) y debe ser preparada diariamente.

## II.1.2.- INSTRUMENTAL Y MATERIAL UTILIZADOS.

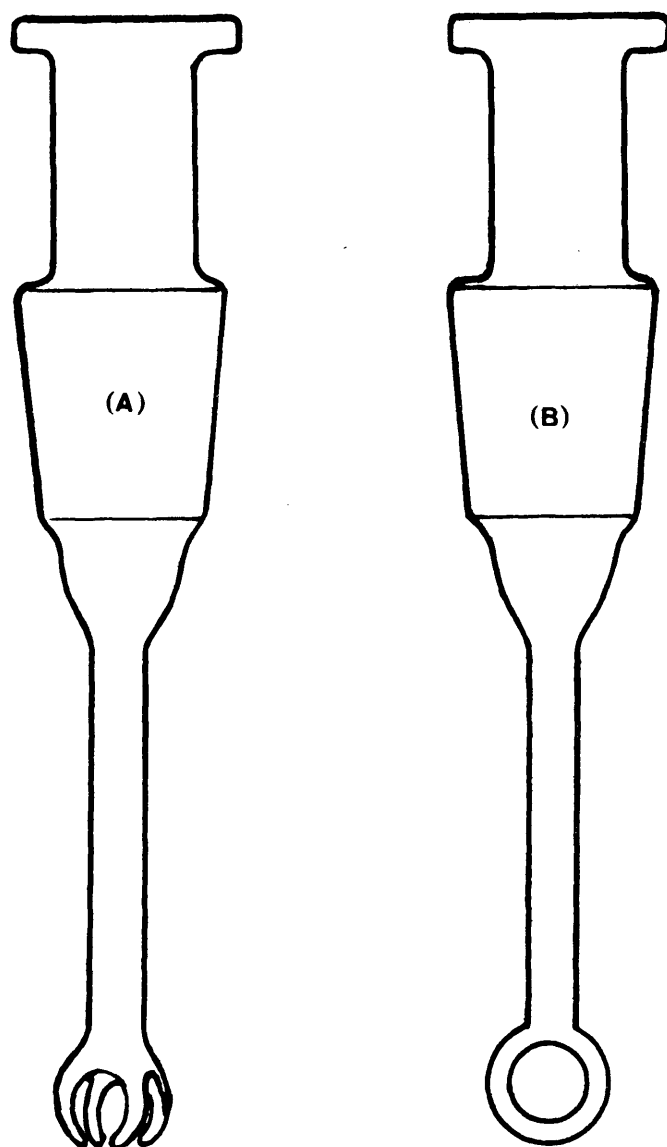
-Las muestras, reactivos, etc., y en función de la precisión requerida en cada ocasión, fueron pesadas en una balanza SARTORIUS modelo 2250, con apreciación hasta el miligramo, y en una balanza SAUTER modelo 414, que proporciona hasta la centésima de miligramo.

-Para la destrucción de la materia orgánica en las muestras por los métodos de la mezcla sulfonitrico-perclórica y Reactivo de Fenton, se utilizaron vasos de precipitados de vidrio pyrex de 100 y 600 ml de capacidad, forma alta, cubiertos por vidrios de reloj de diámetro apropiado. Para los ataques, se utilizó una placa calefactora cerámica y un baño de arena SUPFER, con termostato.

-Para los ataques por medio de la técnica del frasco de oxígeno se utilizaron frascos de oxígeno ( frascos de Schöniger ) suministrados por Arthur F.Thomas Co. de Philadelphia PA 1905 USA, utilizándose distintos tamaños en función de la determinación pretendida y de las cantidades de muestra utilizadas, estos tamaños fueron 300, 500 y 1000 ml, con tapones intercambiables, suministrados por la misma casa ( n°de catálogo 6471-D ) y otros de fabricación propia ( Figura 13 ), contruidos en vidrio pyrex, para la determinación de Arsénico. Las muestras fueron pesadas en cápsulas de gelatina de 0.2 ml de capacidad, también suministradas por A.H.Thomas ( n°cat., 6513 C80 ), sin cenizas, utilizando copas de aluminio del tamaño adecuado, como soporte durante la pesada de las cápsulas ( A.Thomas ). Las cápsulas con las muestras eran envueltas en papel de filtro Whatman 42, sin cenizas, cortado en la forma descrita en la Figura 10 ( A. H.Thomas, n°Cat., 6471-F ).



FIGURA 13



SOPORTES EN LA DETERMINACION DE ARSENICO

-Para las medidas espectrofotométricas se utilizaron, un espectrofotómetro Beckman DU de haz sencillo y alternativamente otro PYE UNICAM SP 600. Los espectros fueron trazados bien punto a punto con los instrumentos anteriores, o mediante un espectrofotómetro de doble haz Beckman DK2A. Las valoraciones fotométricas fueron efectuadas en un espectrocolorímetro Metrohm Herisau E 1009.

-Las células de vidrio utilizadas en las valoraciones fotométricas ( representadas en la Figura 14 ), fueron construidas en el taller de la Facultad de Ciencias Químicas, en vidrio pyrex, y sus dimensiones ( detalladas en la Figura 14 ) fueron establecidas de modo que 10 ml de fase orgánica sobrepasan ligeramente la parte más estrecha y 40 ml de la fase acuosa sobrepasan ligeramente la parte intermedia, quedando la parte superior, más ancha, destinada a alojar la varilla del agitador, el capilar por el que llega el valorante. resultando adecuada para prevenir posibles proyecciones de líquido, durante la agitación de las disoluciones.

-Con fines de adaptación de las células de valoración en el compartimento del espectrocolorímetro se utilizó un adaptador construido en latón, zincado en negro, para evitar reflexiones de luz ( Figura 15 ), cuya forma y dimensiones fueron diseñados de forma tal que la parte más estrecha de la células de vidrio coincida con el eje de paso de luz y las ventanas del instrumento.

-Los agitadores utilizados ( Figura 16 ) son un híbrido entre los que se sirven con el aparato ( varilla helicoidal en su extremo ) y los recomendados por Galik -- (341) ( consistentes en una campana de vidrio con orificios en su parte superior ). Sus dimensiones fueron establecidas de forma tal que la parte helicoidal quedase inmersa en la

FIGURA 14

Celulas de vidrio para  
la realización de valoraciones  
fotométricas extractivas

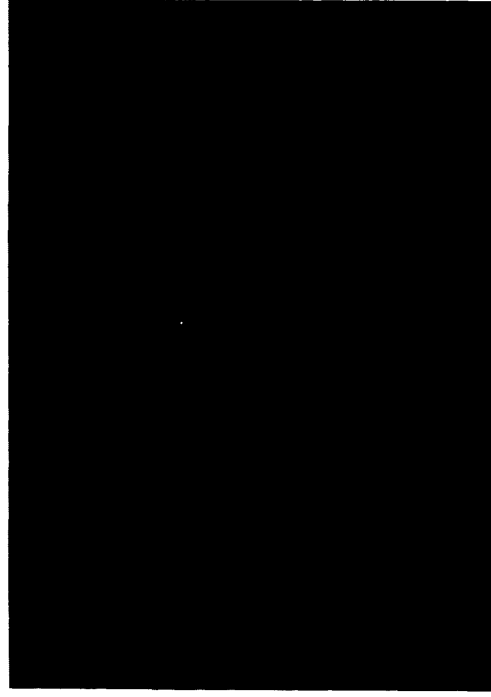
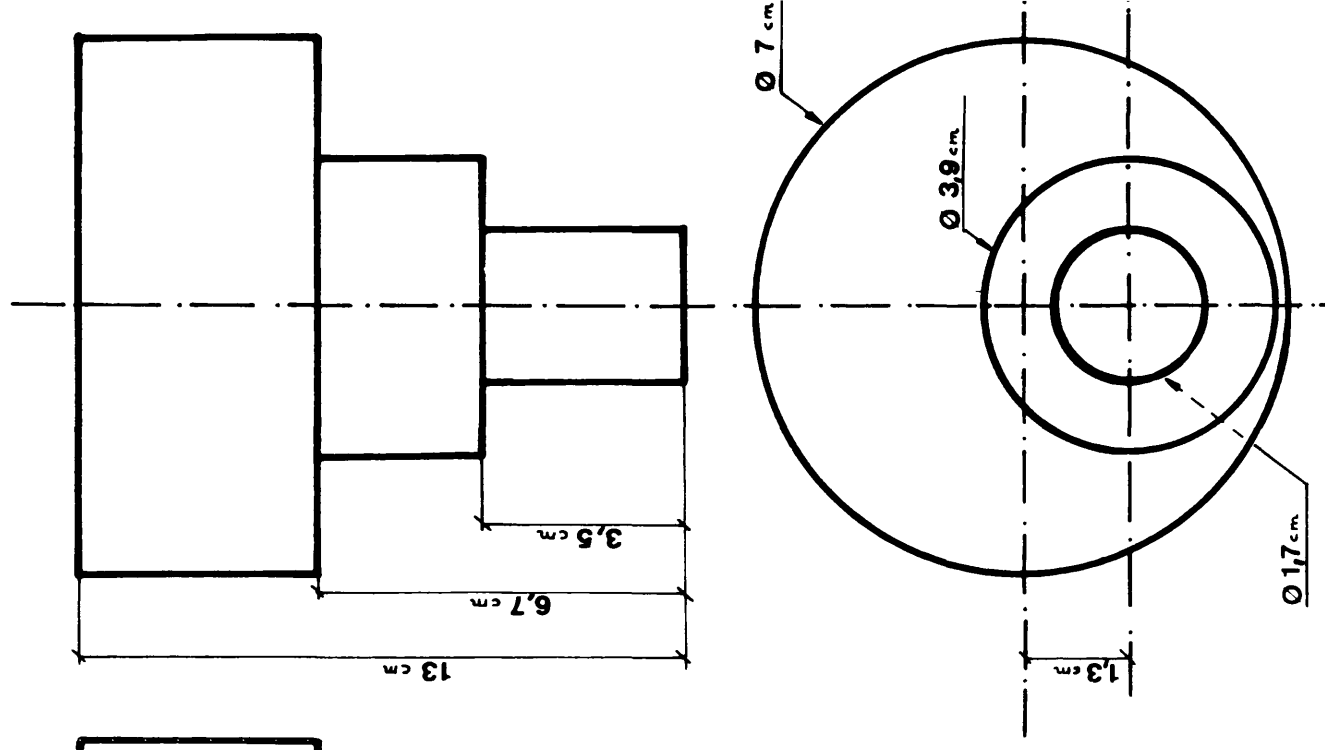
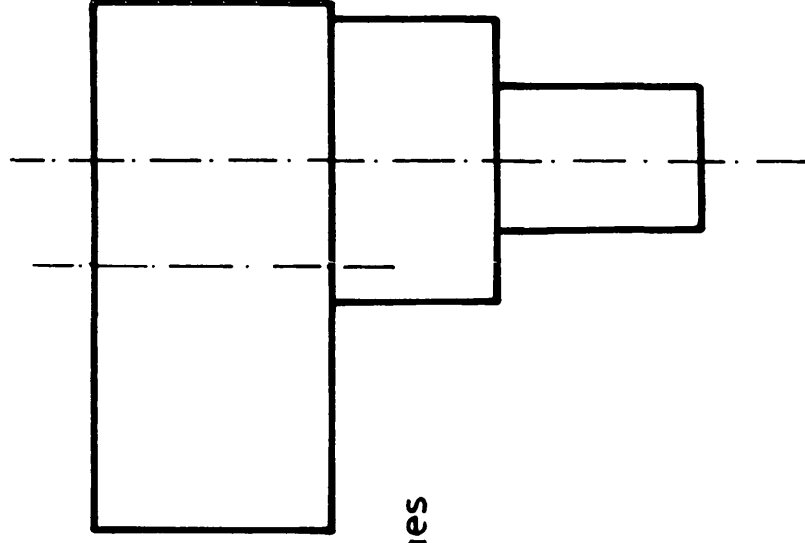


FIGURA 15

Adaptador de células de  
valoración al compartimento  
de medida

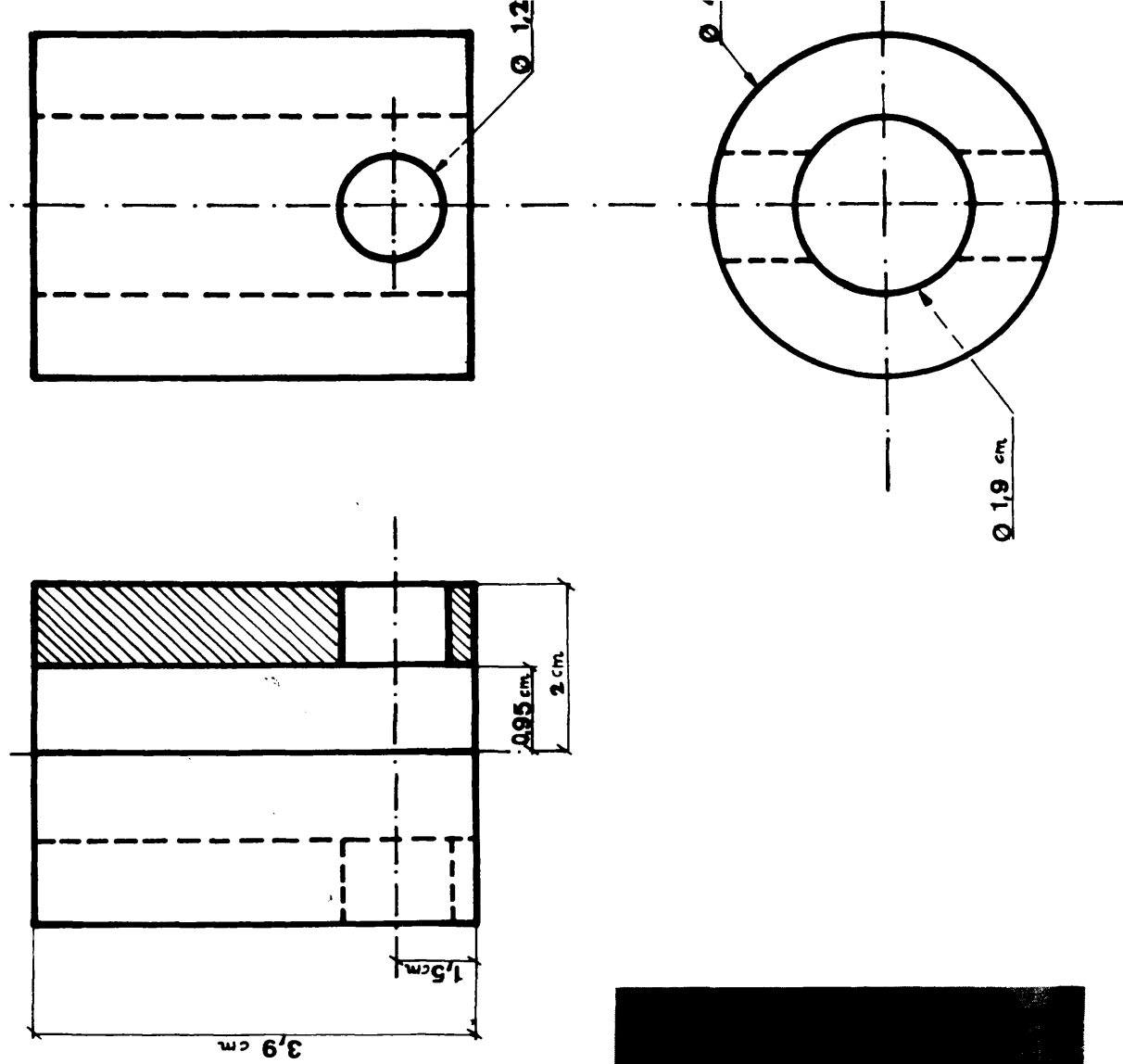
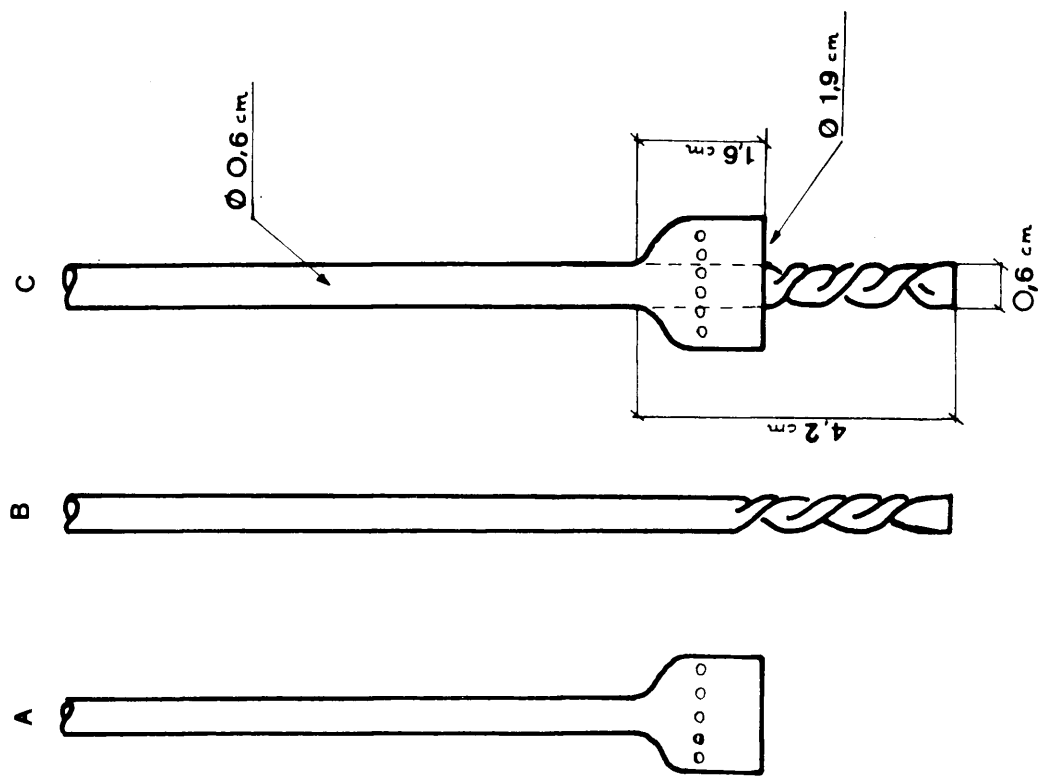


FIGURA 16

Agitadores para valoraciones  
extractivas



fase orgánica, sin llegar a la zona de paso de luz y el extremo inferior de la campana de vidrio quedase tangente a la superficie de separación de las fases. Al girar estos agitadores, la zona en forma helicoidal impulsa la fase orgánica hacia arriba, donde se ve succionada por la campana y dispersada en forma de muy pequeñas gotas, en el seno de la fase acuosa, con lo que la superficie de intercambio de ambas fases es suficiente para que la cinética del proceso sea rápida.

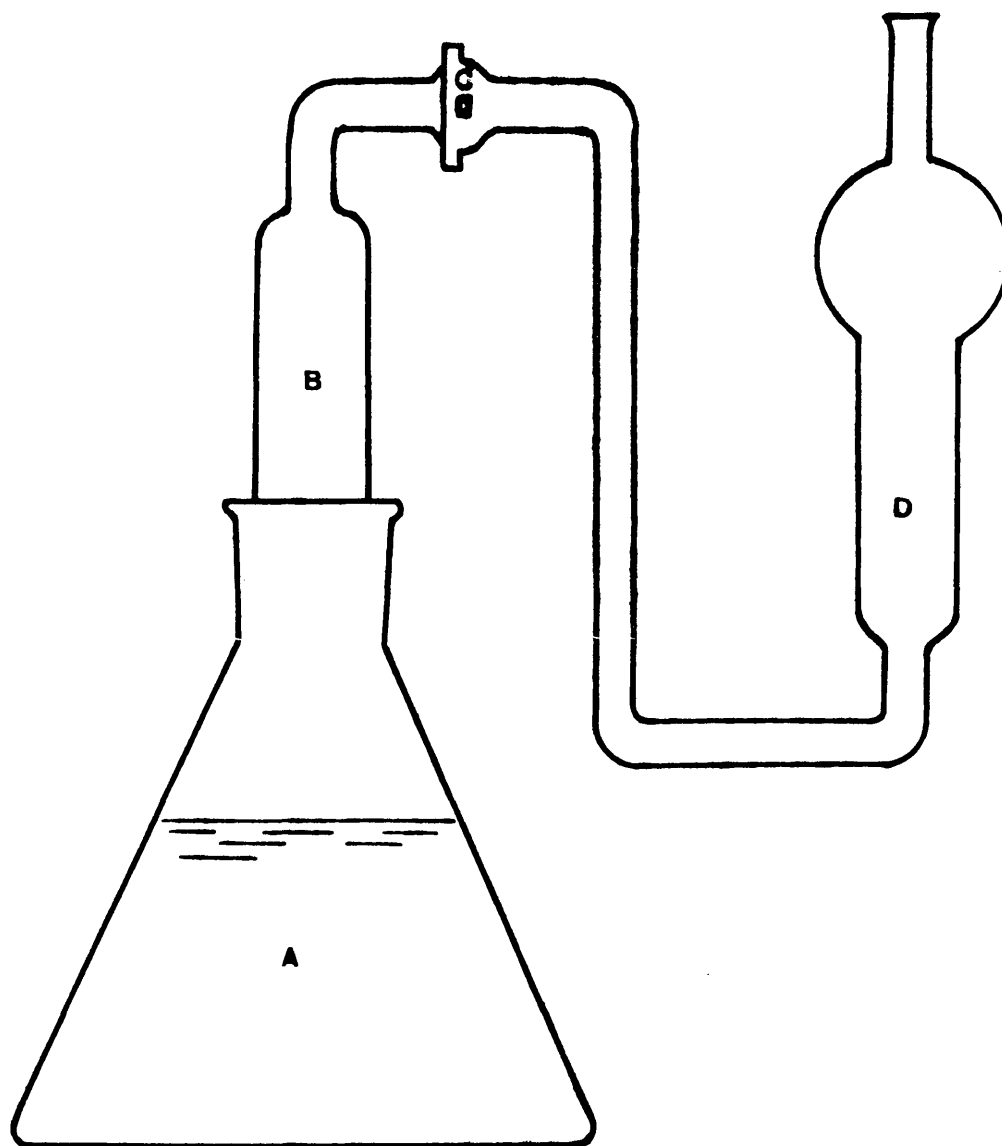
-En las determinaciones espectrofotométricas-- normales se utilizaron células de vidrio óptico Beckman y, alternativamente Cathodeon nº7, de 1.0 cm de paso óptico de luz.

-Para la determinación de arsénico por el método de Vasak y Sedivec se utilizaron los dispositivos representados en la Figura 17 constituidos por un matraz erlenmeyer de 250 ml, de boca esmerilada, con conexiones esmeriladas en el tubo en el que se sitúa la solución absorbente, - tubos que fueron fabricados modificando ligeramente el diseño standard, con el objeto de minimizar evaporaciones de -- las soluciones clorofórmicas.

-Las soluciones valorantes eran alojadas en microburetas de 2,5 y 10 ml ( Afora y Protón ) de carga automática y escala expandida, con llaves de teflón en aquéllos casos en los que se empleaban soluciones orgánicas.

-Las valoraciones conductimétricas fueron realizadas con un conductímetro WTW, con una célula de patino-negro de platino.

FIGURA 17



(A) MATRAZ DE ATAQUE  
(B) ALGODON CON  $As_2O_3$

(C) JUNTA ESMERILADA  
(D) CONTENEDOR DEL ABSORBENTE

DISPOSITIVO PARA LA DETERMINACION DE ARSENICO

-Se utilizó para las medidas de pH un pHmetro Amel modelo 314 con un electrodo de vidrio-calomelanos -- Ingold.

-Las resinas se alojaron en columnas de vidrio pyrex de 20 x 1 cm, conectadas a embudos de tamaños diversos, mediante juntas esmeriladas.

-Se utilizó una placa agitadora-calefactora P. SFLECTA modelo S 243, para la preparación de disoluciones, agitación, etc.

-Se utilizaron agitadores magnéticos teflonados, embudos de decantación de 500, 250, 100, 50 y 25 ml, pipetas de precisión BRAND de 50 - 0.1 ml, matraces aforados de 100 - 5 ml y otro material de vidrio diverso, en el curso de las experiencias que se describen.

-Las medidas de absorción atómica fueron efectuadas en un espectrofotómetro PERKIN-ELMER modelo 303, con registro gráfico HITACHI- P.FLMER, con llama de aire acetileno y con lámparas de cátodo hueco ( PERKIN-FLMER ) de los diversos elementos analizados.

### II.1.3.- PRECAUCIONES GENERALES.

Se adoptaron diversas precauciones, en el sentido de evitar posibles contaminaciones, tanto de las muestras, como por parte de los reactivos, material y, en las operaciones efectuadas, según las consideraciones efectuadas en la sección I.4.4. y siguientes.



Algunas de las soluciones fueron purificadas -- según las normas especificadas en la sección II.1.1.

El agua utilizada, tanto en la preparación de las disoluciones, como en las operaciones efectuadas sobre las muestras estaba "exenta de metales", para cuya obtención el agua bidestilada en vidrio pyrex era pasada, lentamente, por un lecho de resina DUOLITE C-3, catiónica en forma ácida. Esta resina era regenerada periódicamente con solución de  $\text{ClH}$ . El agua así obtenida no producía blancos significativos para ninguno de los elementos investigados.

Otro problema considerado fué el de la limpieza del material de vidrio utilizado en cada caso. Así, durante la determinación de Zinc el material era lavado con abundante agua y detergente, tras lo que era enjuagado con  $\text{ClH}$  y después con abundante agua destilada y, finalmente con agua "exenta de metales". El procedimiento de lavado fue similar en el caso del mercurio.

En las experiencias de determinación de plomo, el material era lavado con agua y detergente y, posteriormente enjuagado con mezcla nitrocrómica, o bien con solución al 50% de  $\text{NO}_3\text{H}$ , tras lo que era enjuagado con abundante cantidad de agua destilada y, finalmente con agua libre de metales.

En este caso, (determinación de plomo) se ha observado que, a pesar de este cuidadoso lavado, y una vez seco el material en estufa, unas gotas de solución diluida de ditizona, vertidas en el material, tomaban apreciable color rosado, por lo que es conveniente el efectuar esta comprobación, como medida precautoria. Si la reacción de la ditizona en las paredes de vidrio es positiva ( color rosa ), el

lavado completo debe ser repetido. Si es negativa, la diti-  
zona se elimina con unos mililitros de  $\text{Cl}_4\text{C}$  y vuelve a se--  
carse en la estufa el material.

Es necesario, asimismo, mantener una limpieza  
escrupulosa en la manipulación de las muestras en el método  
del "frasco" y, en lo posible, efectuar las operaciones con  
pinzas.

Otras consideraciones efectuadas en la sección  
I.4.4., como la limpieza del lugar de trabajo, etc., se pro-  
curaron en lo posible, en todo momento, tener en cuenta ri-  
guorosamente.

#### II.1.4.- RECEPCION Y ALMACENAMIENTO DE LAS MUESTRAS.

A lo largo de las experiencias aquí descritas -  
se fueron recibiendo las muestras de CMC-Na que habían de -  
ser analizadas. En principio, todas ellas correspondían al  
mismo tipo de producto CMC-Na SNIACE S-2000 pero, puesto  
que fueron recibidas con diferentes intervalos de tiempo (a  
lo largo de unos 3 años), fueron numeradas en el orden de  
recepción, habiéndose dispuesto, así, de cinco muestras, nu-  
meradas como CMC- I, II, III, IV y V.

Las muestras recibidas, lo eran en envases de -  
polietileno de 1 Kg aproximadamente, perfectamente cerradas,  
pero se ignora en que forma fueron tomadas, por lo que las  
consideraciones efectuadas en la sección I.4.1., lo han si-  
do, únicamente, desde un punto de vista teórico, ya que la  
muestra, como se ha dicho, no fué tomada por nosotros. Sin  
embargo, este factor no tiene demasiada trascendencia, en

nuestro caso, puesto que lo que se pretendía era el estudio y puesta a punto de métodos generales de análisis de elementos traza, y no el control particular de los elementos investigados en las muestras.

Las muestras recibidas fueron consumidas, en algunos casos, en su totalidad, lo que unido a su recepción escalonada justifica el que los resultados obtenidos en los diferentes estudios coincidan en algunos casos y no así, en otros. No obstante, y en general, en casi todos los casos - pudo disponerse de, al menos, dos muestras, que fueron analizadas de forma simultánea.

Las distintas muestras recibidas, presentaban, en ocasiones, aspecto bien diferente, al menos en su textura y, así mientras algunas de ellas aparecían bastante pulverulentas, otras mostraban gruesos grumos o partículas coloreadas ( e incluso pequeños trozos de madera ), lo que propiciaba una alta variabilidad en los resultados analíticos, tal y como se verá. No se procedió, sin embargo, a su pulverización con vistas a evitar, en lo posible, cualquier tipo de contaminación, pero es necesario resaltar la extraordinaria importancia que la toma de muestra adquiere en este producto y la conveniencia de una homogeneización cuidadosa de las muestras, previamente a su análisis.

Las muestras a analizar se secaron en estufa. - La temperatura de desecación no debe ser superior a 110°C, habiéndose observado tostaciones en las muestras cuando la temperatura era superior. El período de secado durante el que deben ser mantenidas las muestras es prolongado y, debe ser, como mínimo, de 30 horas. Las muestras pierden lentamente la humedad pero la recuperan rápidamente en una pequeña proporción, habiéndose observado que las pesadas de muestra aumentan incluso cuando las muestras se dejan en la es-

tufa a baja temperatura, durante la noche y que los valores obtenidos en las pesadas aumentan, significativamente si la propia operación de pesada se prolonga. Debido a estos factores el método seguido, en general, ha consistido en el secado a  $110^{\circ}\text{C}$  durante 30-36 horas de las muestras extendidas en cápsulas "petri" tras lo cual, y sin enfriar, eran almacenadas en un desecador a vacío y sobre  $\text{SO}_4\text{H}_2$  concentrado. Operando de esta forma se conseguía constancia en la segunda cifra decimal, y por tanto el error debido a este factor es muy inferior al producido en otras fases de los diferentes procesos, por lo que se consideró suficiente y satisfactorio el método de secado expuesto.

La humedad de las muestras recibidas oscilaba entre el 5 - 9 %.



## II.2. TECNICAS EXPERIMENTALES.



## II.2.1.- MÉTODOS DE MINERALIZACIÓN DE CMC-Na.

Los métodos de mineralización utilizados en el presente trabajo han sido, la técnica de frasco de oxígeno, la mineralización por vía de la mezcla sulfonitrato-perclórico y el reactivo de Fenton.

Estos métodos han sido tomados de la bibliografía y, en algunos casos, modificados según los problemas - que durante las experiencias iban surgiendo. En la presente sección se describe la técnica experimental de realización de los tres, en las condiciones que, finalmente, han sido adoptadas como óptimas, detallándose las diversas modificaciones en las siguientes secciones y en las partes dedicadas al estudio individual de los elementos.

### a) Técnica del Frasco de Schöniger.

La muestra seca se pesa cuidadosamente en el interior de una cápsula de gelatina, situada ésta, sobre el soporte de aluminio. Una vez anotado el peso de muestra, el conjunto muestra-cápsula se envuelve con el papel de filtro sin cenizas, de forma que no exista posibilidad de pérdida de muestra en la manipulación y que la prolongación del papel que ha de servir como mecha quede libre ( en la forma descrita en la Figura 10 ) , y se sujeta todo el conjunto - en la malla de platino del tapón.

Se procede, entonces, a cargar el matraz en el que se va a efectuar la combustión con un volumen adecuado de la solución absorbente y se desplaza el aire de su interior por paso de una corriente rápida de oxígeno ( el dis-



positivo consiste en tomar directamente el gas de un tubo de acero provisto de un manoreductor y hacerlo burbujear - sobre un "trap" de ácido sulfúrico concentrado, para eliminar la posible humedad etc., y llevarlo hasta el interior del matraz mediante un tubo de goma, en cuyo extremo se -- hace ajustar un acodamiento de vidrio de longitud suficiente para que su extremo abierto quede a unos milímetros sobre la superficie del líquido absorbente ), pasando la corriente de oxígeno durante 45 - 60 segundos. La mecha del - papel se prende a la llama y, el tapón se coloca inmediatamente en el matraz, al mismo tiempo que se procede a invertir éste ( de forma que el líquido absorbente queda rodeando la parte inferior del tapón , como se aprecia en la Figura 11, efectuando así, la función de un tapón hidráulico, que impide cualquier fuga de los gases que se están produciendo en la combustión, durante la cual y como consecuencia de ésta, la presión en el interior del recipiente aumenta de forma considerable, siendo preciso sujetar firme y solidariamente con el matraz, el tapón de vidrio, en su sitio. Es importante que en la combustión, la llama, no llegue a tocar las paredes del matraz.

Una vez concluida la combustión, el matraz se - invierte de nuevo poniendo en la parte superior externa ( en forma de copa ) unos mililitros de agua que, nuevamente actúa como tapón hidráulico, de forma que se garantice la estanqueidad del aparato durante el proceso de absorción de - los gases.

En este momento pueden seguirse dos alternativas; bien se deja el aparato en reposo durante 20 ó 30 minutos - con agitación manual cada cierto tiempo, o bien se sitúa el mismo sobre un agitador magnético y se mantiene con agitación uniforme, no demasiado violenta durante unos 10-15 minutos ( para lo cual, al cargar el frasco, junto con la solución absorbente, se introduce también un pequeño agitador --

magnético teflonado que, al estar siempre inmerso en la solución absorbente, no es afectado, en absoluto, por las -- temperaturas que se desarrollan, durante la combustión, en el interior del sistema ).

En general, una vez que ha desaparecido la nube gaseosa blanca, es suficiente una agitación de 2 ó 3 minutos, para asegurar una total absorción de la masa gaseosa.

Después de la absorción del dióxido de carbono (mayor producto de la combustión) la presión en el interior del matraz decrece considerablemente.

Se quita entonces el tapón, una vez eliminada -- el agua que lo rodeaba y la solución, entonces, se transfiere o trata adecuadamente o, prepara en el mismo matraz para -- realizar el análisis posterior.

La naturaleza de las disoluciones absorbentes -- depende del elemento a determinar y las cantidades de ella a utilizar son función del tamaño del matraz y cantidad de muestra mineralizada y serán especificadas en las secciones correspondientes.

#### b) Mezcla Sulfonitrico-perclórica.

En un vaso de precipitados de 100 ml, de forma alta, se sitúan los reactivos de ataque en el orden y cantidades siguientes:

Para la mineralización de 2.0 ( o menos ) gramos de muestra.

.- 3 ml de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  cc.

.- 3 ml de  $\text{ClO}_4\text{H}$  70%

.- 5 ml de  $\text{NO}_3\text{H}$  65%

Para la mineralización de 5.0 ( o menos ) gramos de muestra.

.- 6 ml de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  cc.

.- 6 ml de  $\text{ClO}_4\text{H}$  70%

.- 10 ml de  $\text{NO}_3\text{H}$  65%

Se agrega sobre esta mezcla ácida la cantidad de muestra, pesada y seca, y se cubren los vasos con vidrios de reloj de tamaño apropiado ( 7 cm de diámetro ).

El conjunto se lleva a una placa calefactora o sobre la llama de un mechero, calentando intensamente.

La reacción, que tarda algunos minutos en iniciarse viene caracterizada por la producción de vapores nitrosos que, inicialmente se desprenden con dificultad a través de la masa de muestra que aún flota sobre la mezcla ácida. En este momento el recipiente de ataque debe ser retirado de la calefacción, puesto que la reacción que se ha iniciado, se autocataliza, produciéndose una gran cantidad de vapores nitrosos y espumas que ascienden por el interior del vaso. Estas espumas llegan a rebasar los bordes del recipiente si la calefacción no es suspendida a tiempo ( éste es, sin duda, el punto más crítico del método ).

El ataque continúa fuera del dispositivo calefactor hasta la total consumición del ácido nítrico presente, desaparición ésta que viene señalada, claramente, por el color negro que adoptan las mezclas, debido a la carbonización de la, todavía, muy abundante cantidad de material orgánico en presencia del ácido sulfúrico concentrado.

Una vez que la mezcla está absolutamente de color negro se procede a la adición de una nueva porción de  $\text{NO}_3\text{H}$  65% ( mismo volumen que el adoptado inicialmente, 5 ó 10 ml, según la cantidad de muestra ) y el vaso vuelve a ser situado sobre la placa, repitiendo el proceso cada vez que la mezcla vuelva a carbonizarse, hasta conseguir en la última adición de  $\text{NO}_3\text{H}$ , que no se produzcan vapores de color pardo, obteniéndose finalmente una solución incolora o amarilla y transparente.

Las adiciones de  $\text{NO}_3\text{H}$  a la mezcla deben ser efectuadas con precaución, particularmente las primeras gotas, con las que la mezcla adquiere nueva virulencia y producción de espumas, aunque, en ningún caso se han observado proyecciones ni desbordamientos.

La gran cantidad de vapores nitrosos producidos obliga a trabajar en el interior de una vitrina eficiente, así como a vigilar estrechamente la calefacción en las primeras fases del proceso.

Generalmente 4 ó 5 adiciones de ácido nítrico son suficientes, en cada caso, para la completa oxidación de la materia orgánica. El tiempo necesario para la completa oxidación y mineralización de las muestras no es superior a una hora, pero al final de este proceso el resultado es una solución de ácidos sulfúrico y perclórico concentrados

en la que se hallan disueltas las diferentes trazas metálicas, solución ésta, que plantea evidentes problemas analíticos, debido a su elevada acidez.

El mineralizado, pues, debe ser evaporado pacientemente, para la eliminación de la mayor parte de los ácidos, implicando su reducción a pequeño volumen. Esta operación consume, al menos, 3 ó 4 horas, por lo que el proceso total supone una inversión de tiempo próxima a las 5 horas, tras las cuales, la solución queda lista para su transferencia y análisis subsiguiente.

c) El reactivo de Fenton.

En un vaso de precipitados de 600 ml y forma alta, se sitúan 100 ml de  $H_2O_2$  36%, 40 ml de agua ( exenta de metales ), 1 ml de  $SO_4H_2$  cc, 1 ml de  $NO_3H$  65% y 0.2 g de -- ácido ascórbico.

Sobre esta mezcla se añade la muestra pesada -- (no más de 10 gramos) y seca, llevando el conjunto ( tapado mediante un vidrio de reloj de 12 cm de diámetro ) sobre -- una placa calefactora o baño de arena, con calefacción suave.

Se permite que esta mezcla llegue a la ebullición y que ésta transcurra suavemente durante 20 minutos. Una vez ha comenzado la ebullición del líquido y mediante una varilla de vidrio se mezcla la muestra con el líquido hasta que toda ella haya sido dispersada, obteniéndose, en este momento, una dispersión coloidal de aspecto gelatinoso ( dependiendo de la cantidad de muestra), que hierve de ---

manera uniforme ( en principio, se produce gran cantidad de espuma que, en ningún momento, sobrepasará la zona intermedia del recipiente y que disminuye a lo largo del periodo de ebullición ). La calefacción durante este proceso debe ser tal que el volumen final, al cabo de los 20 minutos, no sea inferior a los 100 ml aproximadamente.

Se procede, mientras tanto, a pesar 900 mg de  $\text{SO}_4\text{Fe}.7\text{H}_2\text{O}$  que, minutos antes de retirar el vaso de la calefacción, se disuelven y enrasan con agua a 10 ml.

Transcurridos los 20 minutos de ebullición se retira el vaso de la placa y se deja estar durante algunos segundos, hasta que la ebullición haya cesado, y se añade 1.0 ml de la solución de Fe(II), indicada, recientemente preparada. Se produce en este momento, una viva reacción, con gran desprendimiento de vapor, al mismo tiempo que la solución toma color amarillo. Transcurridos algunos segundos y una vez que la reacción disminuye en su vigor inicial, el vaso vuelve a situarse sobre la placa permitiendo que la solución se evapore hasta casi sequedad, con precaución de que ésto último, no ocurra.

Se retira, entonces, el vaso de la placa y se añaden 10 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  36%, repitiendo la fase de evaporación como en la etapa anterior ( dependiendo de la cantidad de muestra pueden ser necesarias una o más adiciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ). En este punto debe restar un líquido transparente, denso y de color amarillo intenso. Se añaden, entonces, 30 - 40 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  y se evapora en la placa a fin de eliminar los últimos restos de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , hasta un volumen final de 2 - 3 mililitros.

La disolución, una vez fría, queda lista para su transferencia y posterior proceso de determinación analítica.



II.3. ESTUDIO INDIVIDUAL DE LA  
DETERMINACION DE LOS ELEMENTOS.





### II.3.1.- DETERMINACION DE AZUFRE.

La determinación de azufre, quizás, constituya, de todas las posibles a realizar, partiendo de mineralizados con el frasco de oxígeno, la que mayor número de publicaciones ha suscitado y, consecuentemente, la más extendida. Son numerosas las modificaciones que han sido publicadas al respecto, tanto en cuanto a indicadores, métodos instrumentales y, en general, al método de valoración que, en la mayoría de los casos, suele partir de la disolución de sulfato que se produce por absorción de los óxidos de azufre gaseosos, en la solución de peróxido de hidrógeno o peróxidos alcalinos, la cual se valora con una solución titulada de sal de bario, que puede ser cloruro, acetato, perclorato, etc., o, en ocasiones, con una sal de plomo, o mediante la formación de complejos coloreados, para la posterior aplicación de métodos espectrofotométricos.

Una variante del método consiste en la reducción del sulfato, que se ha formado, a sulfuro que, posteriormente se valora por diversos métodos, aunque el más aceptado, es la valoración espectrofotométrica por el método del azul de metileno.

Alternativamente los procedimientos de valoración que han sido propuestos, incluyen, generalmente, una determinación gravimétrica como sulfato bórico o la valoración conductimétrica con cloruro bórico (402), valoración amperométrica con nitrato de plomo (403), valoración con cloruro bórico en presencia de tetrahidroxiantraquinona como indicador (404), métodos visuales o potenciométricos, que incluyen la utilización de bario ó AEDT (405).

Schöniger (152) utilizó originalmente un método de bario-AEDT , pero posteriormente, prefirió una valoración con perclorato bárico utilizando la torina como indicador, - procedimiento que, utilizado primeramente por Wagner (406), ha gozado de gran aceptación. En este método, se añaden cantidades de metanol o alcohol isopropílico ( hasta un 80% ), a la solución absorbente, junto con el indicador, y se ajusta el pH a 2.5 - 4, valorando con solución apropiada de -- perclorato bárico en etanol al 80%. El punto final viene - indicado por un viraje, desde el amarillo pálido al rosa - pálido ( el cambio de color no es demasiado visible. por - lo que algunos autores (153) aconsejan la eliminación pre- via de la parte acuosa hasta reducir la disolución a pequeño volumen ). La valoración puede ser utilizada, sin ninguna modificación, en presencia de pequeñas cantidades de Cl y - Br. El azufre y el cloro, pueden ser valorados simultanea- mente por valoración argentométrica, despues de evaporado - el alcohol (407), operación que puede ser evitada si se -- combina el indicador con diclorofluoresceina, y con perclo- rato de plàta, en la segunda valoración. Las interferencias debidas al yodo y al fluor, pueden ser, facilmente evitadas, pero el fosfato produce resultados altos.

Se han realizado numerosos estudios en torno a la posibilidad de mejorar los resultados por variación de - los indicadores. Wagner (406), intentó sustituir la torina, pero no obtuvo mejoras sustanciales. Budesinsky (408), estableció el método que se ha seguido en nuestro caso, utilizan- do el sulfonazo III como indicador. Lautenbacher y Weldon - Baker (155), han publicado resultados sobre la determinación por medio de absorción atómica, mediante la adición de un - exceso de bario y la determinación del exceso, no precipitado, aunque el método de A.A.S., no es muy reproducible, en el caso del Ba(II). Boethius, Gutbier y Reith (409), prefirieron la valoración con nitrato de bario en presencia de -- sulfato de alizarina como indicador.

Soep y Demoen (410), hicieron un estudio comparativo, acerca de las valoraciones mencionadas con bario y una valoración con solución de plomo. Ellos prefirieron este último método, propuesto inicialmente por Archer (158), utilizando ditizona como indicador. Ha sido publicado un método espectrofotométrico basado en el cloranilato bárico (409), y que parece suministrar buenos resultados, suficientemente precisos, cuando las muestras contienen de 300 a - 10000 ug de azufre.

Roth (411), determinó trazas de azufre orgánico en muestras líquidas mojando el papel de filtro en la solución y secando éste, y valorando el sulfuro por el método del azul de metileno, lo que puede dar una idea de la versatilidad del método, que ha sido utilizado para un gran número de matrices orgánicas (163).

En el método de Budesinsky (408), la reacción - se lleva a cabo en medio acuoso-orgánico, homogéneo, para - evitar la formación del complejo sulfonazoIII-bario, demasiado fuerte en medio acuoso. Según el autor el medio acetona-agua, es el más adecuado, ya que este disolvente impide la disociación del sulfonazo III y, por tanto, la formación del complejo sulfonazo III-bárico, se dificulta.

Como valorante se utiliza solución de perclorato bárico. El viraje del indicador es de rojo a azul y según Budesinsky, no resulta influenciado por el pH.

#### II.3.1.1.- MINERALIZACION DE LAS MUESTRAS.

Las muestras, pesadas y secas, fueron mineralizadas según la técnica del frasco de oxígeno (II.2.1.a.), utilizando soportes de malla de platino standards, y alternativamente, soportes con hilo de platino en forma de ---- "clip". La solución absorbente fue, agua oxigenada 3% y las cantidades de ésta, en función del tamaño de los frascos, fueron:

matraz de 300 ml ..... 10 ml de  $H_2O_2$  3%

matraz de 500 ml ..... 20 ml de  $H_2O_2$  3%

matraz de 1000 ml .... 40 ml de  $H_2O_2$  3%

( con estas cantidades se consigue la oxidación total del azufre, que no se lograría con una menor concentración de  $H_2O_2$  que, por el contrario, de ser mayor podría traer como consecuencia la formación de algo de persulfato ).

#### II.3.1.2.- SEPARACION DEL AZUFRE.

En la disolución final así obtenida, no resulta precisa una separación del azufre, sino que ésta es directamente valorada, preferentemente en el mismo matraz en el -- que ha sido efectuada la combustión.

### II.3.1.3.- DETERMINACION DEL AZUFRE.

#### a ) Empleo del Arsenazo III como indicador.

La solución procedente de la absorción de los gases de combustión se diluye con alcohol isopropílico en proporción 1:4 y se añade 1 ml de ácido acético 96%, aproximadamente 10 - 15 gotas de solución 0.01 % de Arsenazo III y se valora con solución titulada de acetato bórico (  $10^{-2}$  N, o menor, en función de la cantidad de azufre presente ) hasta que el color rojo de la disolución vire al azul. Paralelamente debe efectuarse un ensayo en blanco.

#### b ) Empleo del Sulfonazo III como indicador.

A la solución procedente de la absorción de los gases de combustión se añade un volumen igual ( 10, 20 ó -- 40 ml, en función del tamaño del matraz utilizado ) de acetona y 0.5 ml de ácido perclórico 70% y unas gotas de solución 0.1 % de Sulfonazo III. Se valora esta disolución, --- lentamente, con disolución normalizada  $10^{-4}$  M ( o diferente, en función de la cantidad de azufre esperada en la muestra ) hasta que el color rojo de la disolución vire al azul.

Es necesaria la realización de un ensayo en -- blanco ( testigo ), a fin de comparar el color en el viraje, que resulta gradual, cuando las concentraciones son bajas.

### II.3.2.- DETERMINACION DE ARSENICO.

Los métodos propuestos para la determinación de arsénico en soluciones procedentes de mineralización por el método del frasco, van desde las determinaciones yodimétricas (174,175), hasta determinaciones por métodos espectrofotométricos, por el método del azul de molibdeno (412), o el dietilditiotiocarbamato de plata (413), pasando por valoraciones, como la efectuada con solución de bromato y p-etoxicrisoidina como indicador.

En los métodos yodimétricos el As(V) obtenido - tras la combustión ( o ataque mediante ácidos ) es reducido a As(III), mediante un exceso de yoduro en medio neutro, y el yodo producido en este proceso se elimina por adición de tiosulfato, valorando a continuación el As(III) mediante solución titulada de yodo.

El método de Vasak y Sedivec (413) o del dietilditiotiocarbamato de plata, ha gozado en los últimos años de - uan gran aceptación por parte de los analistas, habiendo -- reemplazado en los análisis rutinarios al método clásico de Gutzeit, con el que coincide básicamente, en las primeras - fases del proceso.

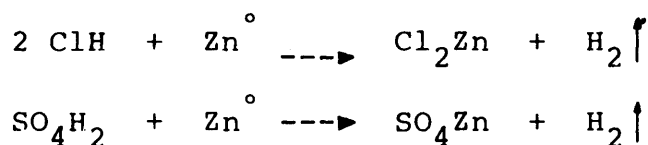
En este método el arsénico es reducido por Zn - metálico, en medio ácido a arsenamina y desprendida de la - disolución por arrastre en la corriente de hidrógeno. La di - ferencia entre el método de Gutzeit y el de Vasak y Sedivec está en la forma de recoger la arsenamina, que mientras en aquél lo era en un papel impregnado en nitrato de plata, en el último lo es sobre una disolución de dietilditiotiocarbamato de plata.

En el método original (413), se utilizó piridina como disolvente del DDTC-Ag, modificaciones posteriores utilizan l-efedrina (414,415) o etanolamina (416) en cloroformo como disolvente de la sal compleja.

Las condiciones experimentales para el método -- han sido extensamente estudiadas por Dubois, Teichman y --- Monkman (417), y por Jackwerth (418), que han detallado las condiciones óptimas para el proceso.

El sistema utilizado consiste en un matraz er-- lenmeyer de 125 - 250 ml ( Figura 17). El volumen que deja libre la disolución en el matraz se vé aumentado por el de la prolongación del tubo contenedor del absorbente ( parte B de la Figura 17 ), debiéndose procurar que este volumen total, libre, no sea superior a 100 ml ( ya que cuanto mayor es éste, tanto mayor volumen de hidrógeno desprendido será necesario para arrastrar toda la arsenamina ).

Las reacciones que se producen en la disolución del Zn, son :



Se utilizan ácidos concentrados y el volumen de éstos, es el necesario para que su normalidad en la disolución sea 4 - 5 N. Es necesario tener siempre en cuenta cuál es el factor limitante de la cantidad de  $\text{H}_2$  desprendido; -- así, es inútil aumentar exeesivamente la cantidad de ácido porque, entonces, es el Zn el que límita la producción de  $\text{H}_2$  y viceversa. Para concentraciones de ácido 4 N, aproxima-- damente, 3 - 5 g de Zinc producen la cantidad adecuada de  $\text{H}_2$

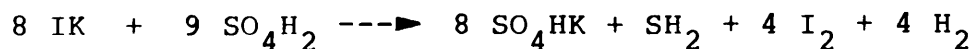


para, primeramente desplazar el aire del matraz y, posteriormente, hacer llegar toda la arsenamina a la disolución ab--sorbente de DDTC-Ag.

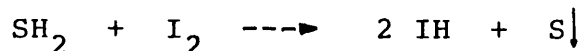
Aunque algunos autores han preferido situar dos colectores consecutivos, Dubois y colaboradores (417), han comprobado que 3-5 ml de solución de DDTC-Ag son suficientes para la absorción total de cantidades normales de As en un solo colector.

Dubois y colaboradores (417), también estudia--ron la influencia del ácido utilizado. Según ellos, el ClH no presenta ningún problema, excepto un aumento de la velocidad de desprendimiento del hidrógeno, al aumentar su concentración. El  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , puede ser utilizado, sin problemas, - hasta concentración 7 N. Para concentraciones superiores y según la temperatura de la mezcla, observaron un precipitado cristalino, amarillo naranja, de tetrayoduro de estaño, despues de la adición del cloruro estannoso, precipitado - que se disuelve, una vez desprendido el hidrógeno, proba--blemente, por aumento de la temperatura y disminución de - la concentración del ácido. El fenómeno ha sido, también, observado por otros autores (419) y no afecta a los resul--tados, produciéndose, cualquiera que sea el tamaño del Zn empleado.

También fue observado por Dubois que, para concentraciones de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , superiores a 10 N, se producía gran cantidad de yodo tras la adición de yoduro potásico y para concentraciones 13 N, se produce desprendimiento de  $\text{SH}_2$ , - sea cual sea el tamaño del zinc, lo que se puede justificar por la reacción:



La formación de  $\text{SH}_2$  solo se observa después de la reducción del yodo, ya que antes se produce la reacción:



Si la concentración es aún superior ( 15 N ) se observan los efectos anteriores y, además, la reacción se detiene a los pocos segundos.

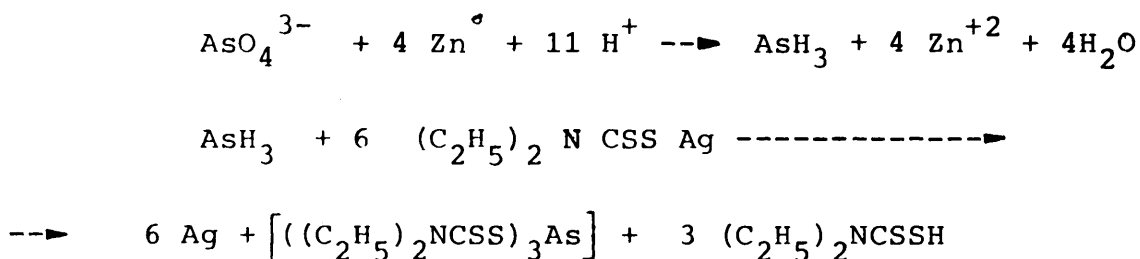
Si se mantiene constante la cantidad de zinc, - la velocidad de formación y desprendimiento del hidrógeno depende de tres factores fundamentales: concentración del - ácido, granulometría del zinc y tipo de ácido empleado.

La velocidad es mucho mayor, siempre, en el caso de utilizar  $\text{ClH}$  a igualdad de concentraciones, pero ésto plantea el problema de que si ésta es excesivamente rápida, solo se recupera aproximadamente el 85 % del As, mientras con el  $\text{SO}_4\text{H}_2$  ( en cuyo caso la velocidad es independiente de la concentración ) la recuperación es cuantitativa.

Con respecto a las variaciones del procedimiento original, Kopp (414) utilizó l-efedrina en cloroformo, como disolvente de la DDTC-Ag. En este caso se utilizó cloruro estannoso, como reductor previo. Este autor advierte de la interferencia de algunos metales como : Cr, Co, Cu, Hg, Mo, Ni, Pt, Ag, etc., que impiden la correcta formación de la arsenamina.

La segunda variante (416) utiliza etanolamina y cloruro de zinc, como reductor previo, en vez de cloruro --estannoso, solución de IK 15% y zinc metálico granular de 0.5 mm, exento de As.

Las reacciones que se producen en el sistema --  
son:



Este mecanismo ha sido propuesto por Hulanicki y col. (419), y puede ser resumido como:



El complejo dietilditioicarbamato-As(III), es de color amarillo pálido y, por tanto, contribuye de manera insignificante a la absorbancia total de la disolución. La especie responsable del color, y por tanto de la utilización analítica de la reacción, es la plata coloidal en dispersión.

Esta reacción solo es posible en presencia de un aceptor de protones, misión que, en el método original, era llevada a cabo por la piridina ( que, además, hacía las veces de disolvente de la DDTC-Ag ) y que, posteriormente ha sido sustituida por la efedrina y la etanolamina.

Una interferencia importante es el antimonio, que afecta la forma coloidal de los productos de reducción alterando el máximo de absorción del sistema.

Para la determinación espectrofotométrica de As ha sido, asimismo, ampliamente utilizado el método conocido como del, "azul de molibdeno" ( especie química cuya estruc-

tura, aún no ha sido esclarecida de forma precisa ), que ha venido siendo ampliamente utilizado, también, para la determinación de Mo, P, Si, Ge y otros (420,421,422,423,424).

Existen diversos métodos para la obtención y --utilización del complejo, en las diversas determinaciones -mencionadas . Unos operan añadiendo a la disolución del elemento formador del complejo ternario ( As, P, Si, Ge, ...) un exceso de molibdato, provocando luego, la reducción del heteropoliácido formado ( en el que el Mo(VI) tiene exaltado su carácter oxidante ), en condiciones tales que, el -color producido sea proporcional a la concentración del elemento presente, a determinar.

Según algún autor (425), este proceder plantea el inconveniente de precisar de dos reactivos ( molibdato y un reductor )y, sobre todo, el riesgo de que un exceso de -reductor pueda producir azul de molibdeno por reducción del molibdato en exceso, con lo que la intensidad de la coloración no sería proporcional a la concentración del elemento investigado.

No obstante, y aunque han sido propuestos otros métodos que no presentan estos inconvenientes (426,427,428, 429,430), el procedimiento citado, sigue siendo el más ---ampliamente utilizado.

En nuestro caso, y en este sentido, se utilizó un método espectrofotométrico, originalmente descrito por Goryushina y colaboradores (431), utilizado para la determinación de trazas de As en cloruros de galio y antimonio de alta pureza. Este método utiliza la reacción de formación del heteropoliácido arsenomolíbico, utilizando como agente reductor, el ácido ascórbico, en presencia de tar--

trato de antimonilo y potasio, como catalizador, y no el sulfato de hidrazina, clásicamente recomendado (432); el sistema es también apropiado para la determinación de fósforo (433).

El método comprende dos fases fundamentales, consistentes, una en el aislamiento del As contenido en la solución a analizar y la segunda en la obtención del heteropoliácido arsenomolibdico y medida fotométrica de su color.

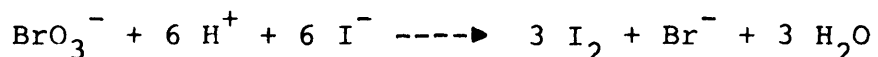
La necesidad de aislar el As en la solución es evidente, ya que se ha dicho que el método es idóneo para la determinación de pequeñas cantidades de fósforo, lo que equivale a decir, que la presencia de pequeñas cantidades de éste, supondrían una seria interferencia. Algo similar ocurre con el silicio y el germanio. Se trata, pues, de asegurar la eliminación de estos elementos en el momento de la formación y reducción del heteropoliácido.

Con estos fines han sido propuestos diversos métodos, principalmente la destilación como arsenamina o haluro de arsénico (434), y la coprecipitación del arseniato con fosfato magnésico (432).

En el método de Goryushina y col, (431), se utiliza la extracción líquido-líquido del As, en forma  $\text{Cl}_3\text{As}$ , en tetracloruro de carbono, y el As es reextraído, posteriormente, a la fase acuosa por simple agitación con agua, procediéndose a la determinación en esta fase. El método ha sido uno de los estudiados en nuestro caso.

Finalmente citaremos que el As ha sido determinado también, mediante métodos catalíticos, teóricamente muy sensibles y rápidos. Uno de ellos, normalmente citado -

en la bibliografía (114), es el original de Tarumoto y --- Freiser (435). El método considerado, consiste en aprove-- char el efecto catalítico del As(III) sobre la reacción:



,reacción que es, también, catalizada por el Os(VIII). --- Así, para cantidades constantes de todos los reactivos y - midiendo el color producido por el  $\text{I}_2$  liberado mediante su complejo con almidón, a un tiempo propicio, para evitar -- blancos excesivos, éste resulta proporcional a la concentración de As(III) pudiendose, pues, trazar la correspondiente curva de calibrado espectrofotométrica. El As de la -- muestra debe ser reducido previamente a su estado As(III), y teóricamente, el método es corto y con sensibilidad excelente.

#### II.3.2.1.- MINERALIZACIÓN DE LAS MUESTRAS.

##### a) Mineralización mediante la técnica del frasco de oxígeno.

Las muestras pesadas y secas, fueron mineralizadas según la técnica descrita en la sección II.2.1.a., utilizando soportes de vidrio ( Figura 13 (A)). La solución -- absorbente utilizada fue hidróxido sódico 1M, en las mismas cantidades ( en función del tamaño del matraz de combustión) descritas para el  $\text{H}_2\text{O}_2$ , en el caso del azufre ( Sección --- II.3.1.1. ). Utilizando esta solución absorbente y, según - los resultados publicados por Belcher y colaboradores (159)

todo el arsénico se encuentra en disolución, al final de la fase de absorción, en la forma  $\text{As(III)}$

b) Mineralización por medio de la mezcla sulfonitrico-perclórica.

El procedimiento seguido para el proceso fue el descrito en la sección II.2.1.b., forzando especialmente, - la fase final de evaporación, a fin de eliminar totalmente el  $\text{NO}_3\text{H}$  y la mayor parte del  $\text{ClO}_4\text{H}$ . La transferencia de las soluciones finales se efectúa lavando el vaso de ataque con  $\text{SO}_4\text{H}_2$  cc., y es necesario evitar todo contacto con el agua, en aquellas que han de ser medidas por el método de Goryushina.

II.3.2.2.- SEPARACION DEL ARSENICO.

Tanto en los métodos de determinación de Vasak y Sedivec, como en el de Tarumoto y Freiser no resulta necesaria ninguna separación previa del As de las soluciones mineralizadas, así como, en el caso de la determinación por el método de valoración yodimétrica.

En el método de Goryushina ( azul de molibdeno ) tal y como se ha dicho anteriormente, resulta necesaria tal separación. El agente extractante es el  $\text{Cl}_4\text{C}$  y el procedimiento es el siguiente:

La solución mineralizada, evaporada hasta pequeño volumen, es arrastrada a un embudo de decantación de 50ml y se añaden 10 ml de una solución 1:6  $\text{SO}_4\text{H}_2:\text{ClH}$  ( ambos concentrados ) y se mezclan ambas soluciones, añadiendo, enton

ces, 10 ml de tetracloruro de carbono, Se tapa el embudo y se agita la mezcla enérgicamente durante un minuto. Una -- vez que las fases se han separado, la orgánica (inferior), se pasa a otro embudo de decantación y en el primero se re pite la operación con otros 10 ml de  $\text{Cl}_4\text{C}$ . Se reúnen los - extractos orgánicos y se añaden 8 ml de agua y se agita.-- Se separa la parte superior ( fase acuosa ) y se repite la operación con otros 7 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ . Se reúnen los extractos - acuosos en un matraz volumétrico de 25 ml, con lo que el As(III) queda listo para la posterior determinación.

(En este proceso existe una aparente contradicción, en el sentido de que, en las muestras mineralizadas por medio de la mezcla sulfonitríco-perclórica, el As - estará, lógicamente, al final, en su estado máximo de va-- lencia y la extracción en  $\text{Cl}_4\text{C}$  es únicamente selectiva pa-- ra el  $\text{Cl}_3\text{As}$  por lo que al vista de los resultados obteni-- dos, ha sido necesario admitir que el  $\text{ClH}$  cc, reduce el -- As(V) a As(III), en los niveles de concentración manejados. Experiencias adicionales, complementarias, al respecto han sido ya objeto de publicación (436)).

#### II.3.2.3.- DETERMINACIÓN DEL ARSENICO.

##### a) Determinación por valoración yodimétrica.

La solución procedente de la absorción de los gases de combustión en el frasco, se neutraliza cuidadosa-- mente con  $\text{ClH}$ , sin diluir excesivamente, y se lleva a pH 4 - 5 . Se añade un fuerte exceso de bicarbonato sódico y se valora con solución  $10^{-2}$  N ( o de menor concentración, en función de las cantidades de arsénico a valorar ) de --



yodo titulada, hasta la primera tonalidad azul-morado, fijo y fuerte, del indicador de yoduro-almidón, que es añadido en las últimas fases de la valoración.

b) Determinación espectrofotométrica con dietil ditiocarbamato de plata ( método de Vasak y Sedivec ).

La solución a analizar ( bien procedente de mineralización mediante la técnica del frasco o del ataque -- por mezcla ácida ), se transfiere cuantitativamente al matraz de 250 ml de la Figura 17, y se añade ácido sulfúrico concentrado hasta lograr una concentración del  $\text{SO}_4\text{H}_2$  4-5 N ( en las soluciones procedentes del frasco es necesario -- enfriar exteriormente al matraz y añadir el  $\text{SO}_4\text{H}_2$  cc., lentamente a fin de evitar reacción violenta con el  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  y NaOH, presentes en la solución, así como un calentamiento excesivo ); una vez fría la mezcla se procede a añadir 3ml de solución 15% de yoduro potásico y 0.7 ml de cloruro de zinc 15% y 4 g de Zn metálico granulado de 0.5 mm. El sistema se tapa con el dispositivo de la Figura 17 ( partes B, C y D ) en el que, con anterioridad, se han situado un copo de algodón impregnado en acetato de plomo ( cuya misión es eliminar la interferencia del posible  $\text{SH}_2$  desprendido ) en la parte B, y 5 ml de la solución absorbente de dietil-ditiocarbamato de plata- etanolamina, en cloroformo.

Se permite que el gas desprendido burbujee a través de esta solución durante 3 horas y media, al cabo de las cuales el color de las soluciones orgánicas se mide espectrofotométricamente a 510 nm, frente a la solución absorbente de DDTC-Ag, como referencia. La curva de calibrado se traza por medida en estas mismas condiciones de cantidades conocidas de disolución patrón de As(III).

c) Determinación espectrofotométrica por el método del azul de molibdeno ( método de Goryushina y colaboradores.)

Al refinado acuoso procedente del proceso descrito en la sección II.3.2.2., se añaden unas gotas de solución 5% de  $\text{MnO}_4\text{K}$ , solo hasta que la solución adquiera color rosa persistente y se deja estar durante unos tres minutos, durante los cuales se procede a la preparación del siguiente reactivo : 10 ml de solución de tartrato antimónico potásico al 0.27% y 6 ml de solución de ácido ascórbico 1.76%, enrasando a 25 ml con  $\text{H}_2\text{O}$  ( tanto la solución de ácido ascórbico, como ésta, ahora descrita, deben ser preparadas inmediatamente antes de su uso ).

Una vez transcurridos estos tres minutos, se elimina el exceso de  $\text{MnO}_4\text{K}$  por adición de solución 1.76% de ácido ascórbico, justamente, hasta que desaparezca el tono rosado, añadiéndose después 5 ml del reactivo indicado, que se acaba de preparar. Se tapa el matraz y se introduce en un baño de agua a punto de ebullición y se mantiene allí durante 5 minutos. Una vez extraído el matraz del baño se permite que alcance la temperatura ambiente ( este proceso, no suele suponer más de 15 minutos ), tras lo que se enrasa con agua y se mide la absorbancia de la disolución a 840 nm, frente a agua como referencia.

d) Determinación espectrofotométrica por el método cinético de Tarumoto y Freiser.

En un matraz aforado se sitúa la disolución a investigar, aproximadamente neutralizada y se añaden, en -

este orden , 5 ml de la solución reguladora de acetato 1 M, 2 ml de solución de IK 0.25 M, 2 ml de solución de  $\text{BrO}_3\text{K}$  -  $2.5 \times 10^{-2}$  M, 1 ml de la solución de almidón 1% y 5 ml de solución de osmio  $10^{-4}$  M. Se mezcla bien la disolución y se afora a 50 ml con agua, midiendo la absorbancia de esta disolución a 580 nm, frente a agua como referencia, al cabo de  $4.0 \pm 0.2$  minutos.

La curva de calibrado se traza, en estas mismas condiciones, con cantidades exactamente medidas de solución standard de As(III)

### II.3.3.- DETERMINACIÓN DE MERCURIO.

La determinación de Hg(II) por colorimetría ha encontrado en la ditizona un reactivo casi insustituible, - hasta el momento presente, por su excelente sensibilidad y, operando adecuadamente, selectividad.

Los iones mercúricos en medio ácido reaccionan con un exceso de ditizona para formar un quelato amarillo-naranja, soluble en  $\text{Cl}_4\text{C}$  ó  $\text{CHCl}_3$ , que constituye la base -- del método ( $\lambda_{\text{max}} = 485 \text{ nm}$ ;  $\epsilon = 7.1 \times 10^4$  ;  $a = 0.35$  ). En medio alcalino, o en defecto de ditizona se forma un ditizonato secundario de color violeta.

La formación del complejo suele ser efectuada - en medio  $\text{SO}_4\text{H}_2$  ó  $\text{ClH}$ , siempre y cuando la concentración de éste último no sea superior a 1M, en cuyo caso la formación de clorocomplejos estables impiden la formación del ditizonato mencionado.

El ditizonato de mercurio, una vez formado es - relativamente resistente a los álcalis diluidos, por lo que el método del monocolor resulta aplicable. Las soluciones - del ditizonato en  $\text{Cl}_4\text{C}$  no presentan color estable a la luz, que varía desde el pardo hasta el verde azulado y se recupera, lentamente, cuando es almacenado en la oscuridad, o --- cuando es agitado con  $\text{SO}_4\text{H}_2$  diluido o bien, con  $\text{AcH}$  diluido que se disuelve apreciablemente en la fase orgánica, estabilizando el color.

Otros elementos como  $\text{Pt(II)}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Po}$  y  $\text{Cu}$ , son, asimismo, extraídos junto con el  $\text{Hg(II)}$ , de los que, únicamente, el  $\text{Cu}$  es probable se halle presente en muestras de origen biológico.

Esta interferencia puede ser eliminada, complejando el  $\text{Hg}$  con bromuro o yoduro y extrayendo el  $\text{Cu}$  previamente, o aprovechando la mayor velocidad de extracción del  $\text{Hg}$ , que permite su extracción completa de la solución con - muy pequeñas porciones de ditizona, antes de que comience a ser extraído el  $\text{Cu}$ , o bien enmascarando el  $\text{Cu}$  con AEDT.

La determinación puede ser efectuada por los -- métodos del monocolor o bicolor, o bien, midiendo la ditizona liberada por reextracción con yoduro potásico (331); --- también se ha determinado el  $\text{Hg(II)}$  por reversión secuencial tras bismuto y plata (437).

Una característica del método con ditizona es - que ésta, también reacciona con los compuestos organomercurícos ( por ejemplo, fenil y metilmercurio ), por lo que, - éstos, pueden ser así determinados (438,439) y, además, el  $\text{Hg(II)}$  puede ser determinado en presencia de compuestos organomercurícos (440,441).

La bibliografía en este sentido es sumamente abundante, habiéndose utilizado prácticamente para todo tipo de matrices, tanto en análisis cualitativos como cuantitativos. Así Deyer y Lesman (442), la utilizaron para la determinación de Hg en minerales de azufre y, Fuslin, Deyer y Lesman en sulfuros (443), H.Friedeburg (444), utilizó la técnica de extracción fraccionada, empleando sucesivas adiciones de ditizona para separar cuantitativamente Ag, Hg y Cu, a diferentes valores de pH.

Gautier y Pellerin (445) determinaron el Hg contenido en preparaciones farmacéuticas y productos alimenticios, después de formar una amalgama con Zn y posterior conversión del Hg metálico en Hg(II) y medida con ditizona. Gunterman y Lisk (446), aplicando el método del frasco de Schöniger, modificado, llegaron a determinar 0.3 - 0.6 ppm de Hg en manzanas con muy buena precisión.

El método del frasco fue utilizado, también, por Gouverneur y Hoedeman (447), utilizando malla de platino y determinando simultaneamente el cloro. Hordynska, Legatova y Bernstein (448), determinaron ión mercurio en alimentos, tratando la muestra oxidada por vía húmeda, con clorhidrato de hidroxilamina, ácido acético y cloroformo, para extraer después el mercurio con porciones de ditizona en cloroformo, lo que permite la determinación de Hg en presencia de Cu, en proporciones 100 veces mayor. Vasilevskaya y col., (449), determinaron Hg, en carbón utilizando EDTA como complejante del Ag y Cu.

La determinación de Hg con ditizona en materiales orgánicos era recomendada por el A.M.S., en 1965 (50), y por la Association of Official Agricultural Chemists (212), habiendo sido también el método recomendado para la determinación de residuos en pesticidas (451), habiéndose utilizado

para la determinación en materiales biológicos (201,452,453), orina (454,455,456,457), alimentos (458,459,460,461), y otros muchos.

Aunque en menor escala, otros reactivos han sido utilizados para la determinación de pequeñas cantidades de Hg. Así, han sido utilizadas las reacciones de los halocomplejos mercurícos con colorantes básicos, como Rhodamina B (462), Violeta cristal (463), Azul de metileno (464), Verde de metileno (465), verde brillante (466) y varios colorantes de la antipirina (467). En estos casos, el dicloroetano, benceno, tolueno, cloroformo y nitrobenceno han sido utilizados como extractantes. También han sido aplicados a su determinación otras técnicas instrumentales, particularmente la espectrofotometría de absorción atómica, especialmente por la técnica del "vapor frío", (468,469).

El método seguido en nuestro caso (5), consiste básicamente en el propuesto en 1955 por el Analytical Methods Committee (450), en el que se utilizan clorhidrato de hidroxilamina, nitrito sódico, urea y EDTA, como medio de extracción selectiva del mercurio con porciones de ditizona en cloroformo, hasta que una de las extracciones proporcione fase orgánica de color verde inalterado y, en el que, los extractos son reunidos, lavados y estabilizados por agitación con ácido acético 4 N y medida su absorbancia a 492 nm.

En nuestro caso, se han introducido diversas modificaciones sucesivas a este método; en primer lugar, se suprimió el proceso de extracción sucesiva y se sustituyó por una única extracción con solución clorofórmica de ditizona, realizando la medida por el método del bicolor, Posteriormente, se ha procedido a la puesta a punto de un método monocolor con la misma técnica, pero destruyendo el exceso introducido de ditizona mediante una solución de borato regulada a pH 11.3, que se mostró más eficiente que las solu--

ciones de  $\text{NH}_3$  diluido, normalmente recomendadas (331), con fines de destrucción de la  $\text{H}_2\text{Dz}$  libre, sin destruir el ditizonato de mercurio.

#### II.3.3.1.- MINERALIZACION DE LAS MUESTRAS.

##### a) Mineralización mediante la técnica del frasco.

El procedimiento seguido fué el descrito en la sección II.2.1.a., utilizando soportes de vidrio en la combustión ( Figura 13 (A)) y 4 ml de ácido nítrico concentrado -- como disolución absorbente según lo recomendado por Burnett y colaboradores (470), realizando el proceso de combustión - en matraces de 1000 ml de capacidad.

Una vez efectuada la combustión de la muestra, - el matraz se deja con agitación magnética suave durante unos 90 minutos para asegurar la completa absorción de los gases producidos, tras lo que la solución absorbente es transferida a un embudo de decantación de 100 ml, cuantitativamente, con agua exenta de metales, procurando no diluir demasiado.

##### b) Mineralización mediante la mezcla sulfonitrico--perclórica.

El procedimiento seguido fue el descrito en la sección II.2.1.b.. Una vez evaporada la solución final del mineralizado hasta pequeño volumen se neutraliza ésta, primero con NaOH en lentejas y finalmente con solución de - NaOH 40%, hasta viraje de la fenolftaleina y se añaden, en-

tonces, 0.01 ml de ClH concentrado hasta nuevo viraje de - la fenolftaleina, dejando la solución, finalmente, a pH -- proximo a 4.

c) Mineralización por medio del reactivo Fenton. ..

El procedimiento seguido fue el descrito en la sección II.2.1.c., incluyendo la adición de 0.1 g de selenio metálico a la solución de ataque. El mineralizado final, -- obtenido, es transferido simplemente al embudo de decanta-- ción de 100 ml, procediéndose a la extracción tal y como -- será descrito.

II.3.3.2.- SEPARACION DEL MERCURIO.

En nuestras condiciones de trabajo no es necesa rio realizar una separación previa del Hg, sino que ésta se lleva a cabo simultaneamente con la determinación espectro- fotométrica con la ditizona.

II.3.3.3.- DETERMINACION DEL MERCURIO.

a) Determinación bicolor con ditizona.

a<sub>1</sub>) Soluciones procedentes de mineralización por el método del frasco.



La solución procedente de mineralización se trase pasa a un embudo de decantación de 100 ml y se diluye con -- las aguas de lavado hasta unos 50 ml. Se añaden 0.5 ml de -- solución de clorhidrato de hidroxilamina 10% y 5 ml de solución de ácido sulfúrico 20%, 1.0 ml de solución de EDTA 0.1 M, ajustando el pH a 2.85 aproximadamente por adición de la cantidad necesaria de disolución reguladora de acetato, se diluye y mezcla la solución y se añaden 5 ml de solución --- clorofórmica de ditizona, extrayendo esta disolución durante un minuto por agitación. Se permite que las fases se separen y se transfiere la fase clorofórmica a cubetas de 1.0 cm de paso óptico midiendo la absorbancia de esta solución a 496 nm frente a cloroformo, como referencia.

La curva de calibrado se prepara por medida de los extractos realizados en estas mismas condiciones de cantidades exactas de solución standard de Hg(II).

a<sub>2</sub>) Soluciones procedentes de mineralización  
mediante mezcla sulfonitrato-perclórica.

La solución procedente de neutralizar el mineralizado y, puesta a pH 4, se sitúa en un embudo de decantación de 100 ml y se lleva a 10 ml ( si es necesario ) con - ClH 0.1 N. Se añade 1 ml de solución de nitrito sódico 5 % y 1 ml de la solución de clorhidrato de hidroxilamina 20 % y se mezcla bien, manteniéndola así, durante 15 minutos, - transcurridos los cuales se añade 1 ml de la solución de - urea al 10 % y 1 ml de la solución de EDTA al 2,5 %.

Se añden, finalmente, 4 ml de solución clorofórmica diluida de ditizona y se agita vigorosamente extrayendo el ditizonato de mercurio durante un minuto. Una vez separadas las fases, se transfiere la orgánica a otro embudo de decantación conteniendo 5 ml de la solución de ácido acético 4N agitando durante 1 minuto. Se transfiere la fase orgánica ( una vez separadas las fases ), a una cubeta de 1.0 cm de paso óptico, midiendo su absorbancia a 492 nm, usando cloroformo como referencia.

La curva de calibrado se traza por medida de los extractos realizados en estas mismas condiciones de cantidades exactas de solución standar de Hg(II).

b) Determinación monocolor con ditizona.

La solución procedente de la mineralización, se diluye con agua hasta un volumen aproximado de 50 ml añadiendo suficiente ClH cc., como para obtener una concentración total del ácido 0.1 N. Se añaden ahora, 1 ml de  $\text{NO}_2\text{Na}$  5 % y 1 ml de clorhidrato de hidroxilamina 20%. Se mezcla bien y se deja en reposo durante 15 minutos, transcurridos los cuales, se añade 1 ml de la solución de urea 10% y 1 ml de solución de EDTA 2.5%. Se añaden finalmente 4 ml de la solución diluida de ditizona en cloroformo, se agita vigorosamente y extrae durante un minuto y se permite la separación de las fases. Se transfiere la clorofórmica a otro embudo, conteniendo 5 ml de la solución de ácido acético 4N y se agita durante 1 minuto, tras lo que la fase orgánica se traspasa a otro embudo, en el que se agita con porciones de 10 ml de la solución reguladora de borato ( pH = 11.3 ), hasta que la fase acuosa no presente color amarillento ( para estas cantidades de reactivos y valores de Hg del orden 0 - 6  $\mu\text{g}$ , dos o tres extracciones suelen ser suficientes ).

Una vez separadas las fases se transfiere la -- orgánica, filtrando a través de una tira de papel enrollada, inserta en el vástago del embudo ( y se centrifuga si fuera necesario ) a cubetas de 1.0 cm de paso óptico; midiendo la absorbancia de las disoluciones a 498 nm frente a cloroformo, como referencia.

La curva de calibrado se traza, en las mismas -- condiciones, partiendo de cantidades exactas de solución -- standard de mercurio.

#### II.3.4.- DETERMINACION DE ZINC.

La ditizona como agente quelante del zinc, viene siendo ampliamente utilizada para su determinación a nivel de trazas; dado el fuerte cambio de color producido en la -- fase orgánica por la formación del quelato ( desplazamiento batocrómico al primer máximo de absorción de la ditizona de 93 nm e, hipsocrómico desde el segundo de 72 nm, correspondiendo el máximo de absorción del ditizonato a una zona de baja absorción de la ditizona ) el método resulta muy idóneo para determinaciones espectrofotométricas, aunque también -- han sido aplicadas otras técnicas de medida final de los extractos ditizónicos ( por ejemplo, Stary (343), ha determinado cantidades del orden de  $10^{-6}$  -  $10^{-8}$  g/ml de Zn con precisión del 1 %, por el método de dilución isotópica, etc.).

Desde la perspectiva de los métodos espectrofo-- tométricos de determinación de Zn, a nivel de trazas, ningún otro reactivo resulta competitivo con la ditizona. Así, han

sido utilizados el Zincon y el PAN, entre otros, si bien - las sensibilidades obtenidas son mucho menores (471), comparativamente, a las de la ditizona ( $\epsilon = 9.26 \times 10^4$  para la  $\lambda_{\text{max}} = 538 \text{ nm}$  ;  $a = 1.42$  ) (331).

La extracción se lleva a cabo a  $\text{pH} \approx 4$  , empleando generalmente como agente complejante, para prevenir la - coextracción de los ditizonatos de otros metales, el tiosulfato, que a  $\text{pH } 4 - 6.5$  forma complejos estables con Cu, Ag, Hg, Bi, Pb y Cd, evitando así la formación eventual de los ditizonatos de estos metales, evitando, asimismo, la interferencia debida a pequeñas cantidades de Co y Ni. En el caso de que estos dos últimos cationes se hallen presentes en -- mayores cantidades se debe utilizar  $\text{CN}^-$  . En presencia de - Al, Fe y otros metales facilmente hidrolizables se debe añadir citrato o tartrato (331).

Si la cantidad de Cd es sutancialmente mayor a la de Zn el ditizonato de Cd ( por ser su cinética de extracción más rápida ) pasa, parcialmente, a la fase orgánica a pesar del efecto del tiosulfato, por lo que es necesario -- eliminarlo bien mediante lavados con solución de tiosulfato, o por agitación con solución de  $\text{SNa}_2$ , ya que el  $\text{SCd}$  es más estable que el complejo con ditizona.

En el método del monocolor el exceso de ditizona es destruido, normalmente, por agitación con  $\text{NH}_3$  muy diluido (0.05%), aunque en el caso del Zn es necesario tener en cuenta que el  $\text{NH}_3$  suele aportar trazas de Zn, si no es de elevada pureza. El Zn puede ser revertido de su ditizonato a la - fase acuosa mediante agitación con soluciones 0.01-0.02 M de ácidos minerales.

El método de determinación de Zn con ditizona ha sido aplicado a numerosos materiales y entre ellos al Cd y

sus compuestos (472), rocas y silicatos (473), aleaciones (474), aceites lubricantes (475), aguas residuales (476), - alimentos (139,477,478), productos vegetales (217), materia orgánica (479), orina (480), etc., entre otros muchos.

Dos métodos fueron ensayados en este sentido, el descrito por Marczenko (331), que consiste en esencia, en la extracción durante dos minutos, con sucesivas porciones de ditizona, de una solución acuosa tamponada a  $\text{pH} = 5.0$  y con una alta concentración de tiosulfato, como agente complejante, hasta que la última porción de la solución de ditizona conserve su color verde característico. Una vez reunidos los extractos orgánicos, se lavan los mismos, con disolución de tiosulfato regulada, para destruir los ditizonatos interferentes, que hayan podido formarse y, posteriormente, el exceso de ditizona libre, se destruye con solución diluida de  $\text{NH}_3$ . La fase orgánica resultante se mide espectrofotométricamente.

Este método, según se justificará posteriormente, presentó problemas de reproducibilidad, y se prefirió adoptar un método propuesto por Westöö (479), en el que, en vez de realizar sucesivas extracciones, se efectúa una sola con un gran exceso de ditizona, sobre una disolución regulada a  $\text{pH} = 5.5$  ( en nuestro caso se reguló a  $\text{pH} = 7.3$  ), -- empleando altas concentraciones de ácido cítrico, citrato, cianuro y tiosulfato, como complejantes y el exceso de ditizona ( así como los posibles ditizonatos extraños que hayan podido formarse y coextraerse ) se destruyen simultáneamente con una solución regulada de borato (  $\text{pH} = 11.3$  ) y sulfuro sódico.

Este método presenta ventajas ( menor tiempo, mayor reproducibilidad y eficiencia en la solución complejante, etc.), que serán detalladas en su momento.

Otra alternativa para la determinación de Zn - con ditizona, ha sido la propuesta por Galik (341,342), -- basada en la valoración extractiva fotométrica.

Este tipo de métodos es aplicable a tres tipos fundamentales de determinación:

- .- Valoración selectiva de un metal en presencia de otros.
- , - Valoración consecutiva de dos ( o más, si es posible ) metales.
- .- Valoración de la suma de metales que reaccionan con un mismo valorante.

En el primer caso, es necesario que, en las condiciones en las que la extracción del metal deseado sea cuantitativa, no se produzca la extracción de otros metales o se produzca en muy pequeña extensión, siendo además necesario que el quelato formado con el metal interferente, muestre absorción distinta a la longitud de onda de trabajo, Solamente en estas condiciones se produce un salto adecuado en la valoración. En la práctica, el simple establecimiento del pH, proporciona muy pocos ejemplos de este tipo de valoraciones siendo, en general, necesario recurrir a separaciones previas o, lo que es más simple y elegante, a la utilización de agentes complejantes, precipitantes, etc.

La valoración consecutiva de dos o más metales es "potencialmente" posible cuando los quelatos de los dos iones metálicos muestran una diferencia suficiente en sus coeficientes de extinción molar a la longitud de onda de trabajo, pero además, es necesario que la extracción de ambos, en las condiciones elegidas, sea cuantitativa y que las constantes de extracción sean lo suficientemente diferentes, para que uno de

ellos comience a extraerse, cuando el otro lo haya sido de forma total; el segundo en extraerse debe hacerlo de forma selectiva con respecto a los demás cationes que existen en la solución, cumpliéndose por tanto, las condiciones citadas anteriormente. El tipo de curva de valoración obtenida en cada caso, dependerá de la absorción de cada una de las especies a la longitud de onda seleccionada.

La valoración de la suma de metales reaccionantes con un mismo valorante, puede llevarse a cabo cuando todos ellos son extraídos de forma cuantitativa en un cierto intervalo de pH, y puede ser efectuada operando a la longitud de onda en la que únicamente el agente quelante absorbe, o bien cuando todos los quelatos absorben aproximadamente a la misma longitud de onda. En otros casos puede ser posible el extraer todos los metales con un exceso de valorante y efectuar después una valoración por retroceso. Una última posibilidad es que todos los metales excepto el último en ser extraído, absorban de manera insignificante, con lo que, este último, marca el punto final de la valoración.

Los sistemas clásicos de valoración fotométrica, de bombeo (481,482), o de valoración de semiinmersión o inmersión total (483), no son útiles con fines de valoración extractiva, pues, en este caso, no basta con homogeneizar - por agitación la solución, sino que es preciso, efectuar el proceso de extracción.

El primer sistema ideado con estos fines fue utilizado por Galik (342), y consistía en una modificación - de un embudo de extracción, en el que la llave y el vástago habían sido sustituidos por una célula cilíndrica, en cuyos extremos se habían colocado dos láminas planas, paralelas, de vidrio óptico. La solución orgánica y acuosa, se situaban en estos recipientes y, tras cada adición de valorante,

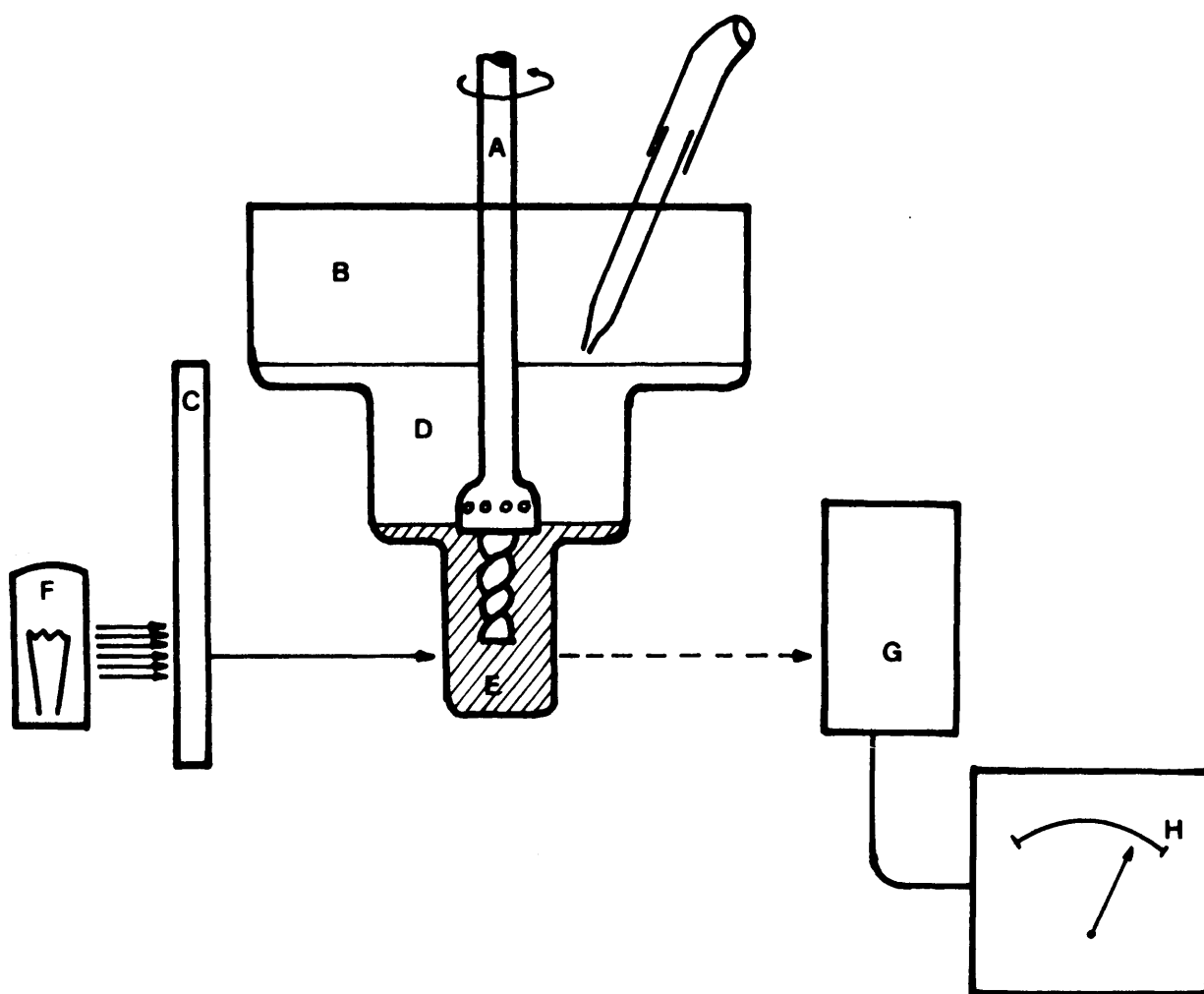
la célula se cerraba y agitaba durante el tiempo necesario, tras lo que se permitía que las fases se separasen ( la orgánica, más pesada, queda situada en el tubo cilíndrico inferior ) y la célula ( acoplada mediante un sencillo dispositivo ) , se introduce en el espectrofotómetro, realizando la medida. Se añadía entonces, una nueva cantidad de solución valorante , repitiendo la operación las veces necesarias hasta completar la valoración.

El sistema, de una gran sencillez, no requiere ningún instrumento especial ( Galik utilizó un espectrofotómetro UNICAM SP 600 ) y, permite la realización simultánea de un blanco, obteniéndose entonces, directamente los valores que habrán de ser representados frente al volumen gastado. Con todo, el método implica operaciones de agitación manual, lógicamente incómodas. Posteriormente el mismo Galik utilizó un sistema de agitación automático, que evita tener que sacar intermitentemente las células del compartimento de medida del espectrofotómetro. En nuestro caso, sin embargo, se ha preferido la adaptación de un colorímetro comercial ( Metrohm E 1009 ), destinado a la realización de valoraciones fotométricas normales, con fines de valoración extractiva fotométrica, cuyo esquema es el representado en la Figura 18.

En este sistema la solución valorante, procedente de una microbureta, llega a la célula de valoración a través de un tubo de polietileno conectado a un capilar de vidrio; tras cada adición de valorante el agitador es puesto en marcha y la solución agitada durante el tiempo necesario para la formación y extracción total del quelato, tras lo cual, se permite que las fases se separen, quedando la orgánica en la parte inferior de la célula, a través de la que pasa la radiación cuya longitud de onda se ha seleccionado mediante un filtro adecuado, midiendo directamente la absorbancia en la escala del aparato.



FIGURA 18



Esquema del dispositivo utilizado para valoraciones fotométricas con punto final extractivo (Metrohm E 1009 modificado )

A.-agitador , B.-célula de medida , C.-filtro  
D.-fase acuosa , E.-fase orgánica , F.-fuente  
de radiación primaria , G.-fotodetector , H.-  
escala de absorbancias

Puesto que, como se ha dicho, el aparato está concebido para otro tipo de valoraciones, ha sido necesario introducir algunas modificaciones sencillas; así, fue necesario construir células, adaptadores para éstas y agitadores, cuyas características han sido descritas anteriormente ( sección II.1.2. y Figuras 14, 15 y 16 ) así como, sus dimensiones y funciones específicas. Con este sistema no es posible la realización de un blanco simultáneo pero, en cambio, la determinación se efectúa de forma más cómoda y prácticamente automática ( reduciéndose la actividad del operador al manejo de la bureta, conexión y apagado del agitador y anotación de las lecturas fotométricas ), y, en conjunto, resulta más rápida.

Galik (342), ha propuesto para la realización de la valoración extractiva fotométrica, selectiva para el Zn, el bis-hidroxietil-ditiocarbamato, como complejante combinado con tartrato.

En nuestro caso se ha preferido la utilización del sistema de complejantes propuesto por Westöö (479), compuesto de ácido cítrico, citrato, tiosulfato y cianuro.

Una revisión y recopilación de métodos para la determinación de Zn a nivel de trazas ha sido efectuado por Margerum y Santacana (471).

#### II.3.4.1.- MINERALIZACION DE LAS MUESTRAS.

a) Mineralización por medio de la mezcla sulfonitríco-perclórica.

El procedimiento seguido fue el descrito en la sección II.2.1.b., evaporando la solución sulfúrica final - hasta pequeño volumen.

b) Mineralización mediante el reactivo de Fenton.

La mineralización de las muestras por este método se realizó según el procedimiento descrito en la sección II.2.1.c., con la única variación de que, en esta ocasión, - no fue añadido ácido ascórbico a la mezcla inicial de ataque. (La razón de este hecho es que el ácido ascórbico fue necesario utilizarlo para otros elementos y en experiencias posteriores a las referentes al Zn, en cuyo caso los resultados irreproducibles obtenidos para los blancos , que obligaron - a introducir esta modificación no plantearon problemas, tal y como será discutido posteriormente ).

#### II.3.4.2.- SEPARACION DEL ZINC.

En el caso de utilizar para la determinación - final, tanto el método de Marczenko como el de Westöö ( espectrofotometría directa por el método del monocolor ), no resulta necesario efectuar una separación previa del Zn del

resto de los componentes, que si resulta, en cambio, necesaria, cuando se utiliza el método de valoración extractiva, debido a la interferencia del cadmio, que será posteriormente discutida. La separación se efectúa, en tal caso, por cambio iónico y, cabe distinguir dos posibilidades:

a) Mineralizados procedentes de ataque con mezcla sulfonitrico-perclórica.

El mineralizado, una vez frío, se neutraliza cuidadosamente con  $\text{NH}_3$  cc., utilizando rojo de metilo como indicador y, una vez alcanzado el viraje se deja enfriar y diluye con agua hasta unos 70 ml. Se añaden y disuelven, entonces, 0.1 g de acetato amónico, 0.1 g de tiosulfato sódico y 1.5 g de yoduro potásico. Esta disolución se pasa lentamente a través de una columna de 1 x 20 cm de resina Dowex 1-X-2, en forma yoduro, recogiendo el eluato en un matraz de 100 ml que es enrasado con agua. Alícuotas de esta solución son tomadas para la determinación subsiguiente.

La resina se regenera pasando sucesivamente 100 ml de  $\text{NO}_3\text{H}$  2M ( puesta en forma nitrato ), 100 ml de agua ( eliminación del exceso de ácido ) y 100 ml de IK 0.1 M ( puesta en forma yoduro ).

El proceso resulta lento, pues la resina experimenta variaciones considerables de volumen, comprimiéndose el lecho de resina considerablemente.

El indicador utilizado en la neutralización de los mineralizados, queda retenido en la parte superior del lecho de resina, pasando el eluato totalmente incoloro. -- Durante el proceso de regeneración el indicador es eluido

por el  $\text{NO}_3\text{H}$ , por lo que su utilización no plantea problema en ningún momento del proceso, que permite la separación - del Cd y otros metales en forma de yodo-complejos ( que -- quedan retenidos en la resina ), del Zn, que no forma este tipo de complejos.

b) Mineralizados procedentes de ataque con el reactivo de Fenton.

Una vez fría la disolución procedente de la mineralización, se diluye hasta unos 10 ml y se añade  $\text{NH}_3$ , - concentrado en principio, y diluido posteriormente hasta - establecer un  $\text{pH} = 4$  ( primeros indicios de precipitación de hidróxido férrico ), añadiendo entonces 10 ml de solu--ción saturada de Fluoruro sódico ( con lo que el color amarillo de la solución original debe desaparecer ). Se añaden a esta solución 1.5 g de IK, 0.1 g de  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$  y 0.1 g de -  $\text{AcNH}_4$ , tras lo que el  $\text{pH}$  de la disolución debe tomar un valor próximo a 5 .

Esta disolución se pasa lentamente a través del lecho de resina DOWEX 1X2 y se recoge el eluato de idéntica manera a la descrita anteriormente.

Se toman porciones del eluato obtenido, para el subsiguiente proceso de determinación del elemento.

#### II.3.4.3.- DETERMINACION DEL ZINC.

##### a) Determinación por el método de Marczenko.

Una vez frío el mineralizado se neutraliza éste con  $\text{NH}_3\text{cc.}$ , y rojo de metilo como indicador, agitando y -- enfriando exteriormente.

La solución neutra se deja enfriar y se enrasa a 25 ml. Se añaden entonces, 5 ml de solución reguladora de -- acetato  $\text{pH} = 5.0$ , y 5 ml de disolución 10% de tiosulfato y se agita con porciones de solución de ditizona en  $\text{Cl}_4\text{C}$  ( so -- lución 0.002% ) durante dos minutos, hasta que en la última porción no haya variación en el color verde de la fase orgá -- nica. Se recombina en otro embudo de decantación de 50 ml los extractos orgánicos obtenidos, y se agitan por dos ve -- ces con 5 ml de la solución de lavado ( tiosulfato regulado). La fase orgánica se transfiere a otro embudo en el que se -- procede a la destrucción de la ditizona libre por agitación con 10 ml de solución diluida de  $\text{NH}_3$ . Se pasa la solución -- orgánica, de color rosa, en este momento, a un matraz de 5 ml aforado y se enrasa y mezcla bien con  $\text{Cl}_4\text{C}$  midiendo su -- absorbancia en células de vidrio de 1.0 cm de paso óptico a 538 nm frente al disolvente, como referencia.

Si esta solución resultase turbia, lo que suele ocurrir, se procede a filtrarla por papel ( lavado previa -- mente con solución de ditizona en  $\text{Cl}_4\text{C}$  ) o a centrifugarla a 3000 rpm, durante 3 - 4 minutos, en tubos de centrífuga, secos y bien tapados ( tubos con tapón de rosca Sovirel n° 13 ).

b) Determinación por el método de Westöö.

En una vitrina eficiente ( puede haber desprendimiento de CNH durante las operaciones ) el mineralizado se neutraliza con  $\text{NH}_3$  cc. (¡precaución!), y finalmente con  $\text{NH}_3$  diluido, hasta viraje del rojo de metilo, tras lo que, una vez frío, se enrasa con agua a 25 ml. Se toman 5.0 ml ( o más, según la cantidad de zinc ), de esta solución y se pasan a un embudo de extracción de 50 ml. Se añade, entonces, 1.0 ml de solución 5 % de CNK, 25 ml de la solución complejante reguladora ( cítrico/citrato, tiosulfato, cianuro ) y 1.0 ml de solución 6 % de ácido cítrico ( si las soluciones no contienen Co ó Ni, las adiciones de CNK y de ácido cítrico, pueden ser suprimidas ). Se añaden ahora, 5.0 ml de la solución de extracción de ditizona y se agita vigorosamente durante dos minutos ( los embudos deben liberarse de la presión por el tapón y no por la llave, para evitar pérdidas ).

Cuando las fases se hayan separado, se transfiere la fase orgánica a otro embudo de 50 ml, conteniendo 10--ml de solución de sulfuro sódico regulada y se agita durante 30 segundos. Se permite que las fases se separen y se --transfiere la orgánica a un tubo de centrifuga con tapón y se centrifuga a 3000 rpm durante 3 minutos, tras lo cual, se procede a su medida absorciométrica en células de 1.0 cm de paso óptico a 538 nm con el disolvente como referencia.

El ditizonato de zinc debe protegerse de la luz directa y si la disolución no se ha de medir antes de dos - horas, es necesario almacenarla en lugar oscuro.

c) Determinación por valoración extractiva  
fotométrica.

Se parte de las soluciones de separación por --  
cambio iónico ( sección II.3.4.3. tanto (a), como (b)).

Se sitúa la célula en el compartimento adaptado  
del colorímetro y se añaden 10 ml de  $\text{Cl}_4\text{C}$  y 25 ml de la so-  
lución complejante regulada ( cítrico/citrato, tiosulfato, -  
cianuro ), y 10 ml del eluato anteriormente obtenido ( o ma-  
yor cantidad, en función de la cantidad de Zn esperada ).

Se sumerge el agitador en el líquido de tal for-  
ma que el extremo de la campana sea tangente a la superficie  
de la fase orgánica y se ajustan, el cero de la bureta y, el  
de la escala del aparato, procediéndose a la adición de in-  
crementos de solución de ditizona en  $\text{Cl}_4\text{C}$ .

Después de cada adición el motor de agitación se  
conecta y, se cronometran tres minutos, transcurridos los --  
cuales se paraliza el agitador y se permite que la fase orgá-  
nica decante y la lectura de la escala, se estabilice ( aproxi-  
madamente un minuto ). Se anota el volumen total añadido, en  
cada momento, de la solución valorante, el valor obtenido pa-  
ra la absorbancia corregida para la variación de volumen ---  
(  $A_{\text{correg}} = A_{\text{exp.}} \cdot V + v / V$  ) ( por razones de construcción  
del aparato para lecturas de absorbancia superiores a la uni-  
dad, normales en las fases avanzadas de la valoración, se co-  
mete menos error efectuando la lectura de transmitancia, a --  
partir de la cual se calcula el valor de absorbancia corres-  
pondiente y se corrige para la variación de volumen ).



Los valores de absorbancia corregidos se representan en papel milimetrado, frente al volumen correspondiente de ditizona añadida, y se trazan rectas que pasen por los puntos mas alejados del punto final ( zona de máxima curvatura ). Leyendo el valor de la abscisa, correspondiente al punto de corte de ambas rectas, se obtiene el volumen correspondiente al punto de equivalencia de la valoración.

Es necesario realizar una ( o varias ), determinación en blanco de los reactivos. La diferencia entre el volumen de ditizona consumido en la titulación de la muestra y el correspondiente al blanco, multiplicada por el título en Zn de la solución de ditizona utilizada, arroja la cantidad de zinc contenida en la solución valorada.

La solución stock de ditizona debe haber sido previamente standarizada y si se utiliza el stock por más de tres semanas, es necesario repetir la standarización ( o preparar nueva solución ) frente a una disolución patrón de Zn, en las condiciones descritas. La solución de ditizona puede titularse, también, previa purificación cromatográfica, espectrofotométricamente (484), o por valoración extractiva fotométrica con plata (341)

#### d) Determinación de zinc por absorción atómica.

Las muestras y blancos, con o sin adición conocida de Zn, que habían de ser analizadas por espectrofotometría de absorción atómica, fueron mineralizadas mediante el reactivo de Fenton, ( sección II.2.1.c.), y una vez concluido el proceso, simplemente fueron diluidas, filtradas y aforadas en matraces de 50 ml con las aguas de lavado de los vasos de ataque.

Estas disoluciones son llevadas directamente a la llama de aire - acetileno del aparato.

La curva de calibrado se prepara por disolución en una mezcla de  $\text{NO}_3\text{H}$  y  $\text{SO}_4\text{H}_2$  2%, aproximadamente, de cantidades conocidas de solución standard de zinc.

Los parámetros experimentales de estas experiencias han sido:

- .- Espectrofotómetro : PERKIN-ELMER modelo 303.
- .- Rango : U.V.
- .- Longitud de onda : 213.4 nm
- .- Rendija : 5 (posición fija)
- .- Intensidad de alimentación de la lámpara de cátodo hueco de Zn : 15 mA
- .- Flujo de aire ( posición de rotámetro ) 9
- .- Flujo de acetileno ( posición de rotámetro ) 9

#### II.3.5.- DETERMINACION DE PLOMO.

El análisis de plomo a nivel de trazas goza de una gran actualidad en el momento presente por los innumerables casos de contaminación, producidos por este elemento. Han sido utilizados diversos métodos analíticos con estos fines, entre los que sobresalen los polarográficos (485, 486, 487, 488, 489), los espectroquímicos de emisión (490, 491,

492), los de absorción atómica (493,494) y los absorcimétricos (495,331), siendo estos últimos, por el momento, los más utilizados.

Se han publicado en este sentido, datos sobre la determinación mediante halocomplejos (496), complejos con 7-nitro-8-quinolino-5-sulfónico (497), ácido 2-carboxílico-quinoléina (498), dietilditioicarbamato sódico (356),  $\alpha, \alpha'$  - bipyridilo (499), tetrafenilporfina (500), etc., y particularmente la ditizona (331), en cuyo caso todos los procedimientos descritos en la sección I.6.1.3.1., han sido aplicados. Así Neuman (501), utilizó el método de la mezcla de colores, Lockwood (502), la valoración extractiva, seguida de manera visual y, Jones y Szutka (503), la valoración extractiva fotométrica, habiendo sido utilizado el método del monocolor por un gran número de investigadores (331).

Uno de los métodos utilizados en nuestro caso, emplea el citrato para evitar la precipitación de los hidróxidos de metales pesados ( el citrato es, comunmente -- empleado con estos fines ), que podrían arrastrar por adsorción cantidades notables de plomo y el cianuro como complejante para evitar la interferencia de metales como Zn y Cu.

En estas sondiciones los únicos metales que interfieren por reacción con la ditizona y su coextracción -- junto con el ditizonato de plomo, son Sn(II), Tl(I) y Bi -- (III) (6).

La interferencia del Sn(II) y Tl(I) son fácilmente evitadas por cambio en sus estados de oxidación, ya que, tanto el Sn(IV) como el Tl(III) no forman ditizonatos (332). Este cambio no ofrece ninguna dificultad, puesto que, de hecho, las condiciones oxidantes establecidas en cualquier método de destrucción de materia orgánica proporcionan estos

elementos, caso de existir, en sus estados de oxidación -- máximos. La interferencia del Bi(III), puede ser eliminada por una extracción previa a pH 3 - 4, pero en las primeras experiencias realizadas, esta posible separación no se -- efectuó.

La existencia de iones férricos u otras especies oxidantes en las soluciones analizadas puede suponer un serio problema por la oxidación de la ditizona que, -- éstas producen en mayor o menor extensión. Este efecto, es eliminado por adición a las mezclas de extracción de clorhidrato de hidroxilamina, que reduce estas especies, oxidándose el reactivo a  $N_2$ , que se desprende.

Tal y como se ha mencionado, en las condiciones óptimas de extracción del ditizonato de plomo, otros elementos son extraídos de forma más o menos significativa, haciéndolo el Bi(III) de forma cuantitativa, por lo que resulta necesaria su separación. Independientemente de la -- posibilidad anteriormente apuntada ( extracción previa del Bi a pH ácido ) la alternativa aportada por Irving y Butler ha parecido considerablemente más sencilla y elegante (345).

Estos autores establecieron el procedimiento -- para la determinación de plomo con ditizona por el llamado método de "reversión" cuya discusión teórica, se ha ofrecido en la sección I.6.1.3.1.

Ellos realizaron un estudio (345), con diferentes agentes de reversión (  $SO_4H_2$  5N, solución reguladora -  $SO_4H_2$ /AcNa 3.5% a pH~3.4 y solución 0.03 de  $NO_3H$  pH~2.4 ), obteniéndose que, el  $SO_4H_2$  5N, revertía ambos elementos de la solución orgánica con lo que la separación no era posible, y que la solución reguladora de pH 3.4 ( variante del sistema regulador ftalato a pH~3.4 utilizado por Bambach y

Burkey (504)), permitía la parcial reversión del Bi, mientras que el  $\text{NO}_3\text{H}$  0.03 % era perfectamente válido cuando la cantidad de Bi presente, no era mayor de 2  $\mu\text{g}$  ( 12 % de -- reversión ).

Para mayores cantidades de Bi, los autores (345) proponen repetir la operación varias veces, de tal manera que, las sucesivas fases acuosas de reversión son cada vez más -- pobres en Bi, permitiendo de esta manera, que la determina-- ción final del valor de R ( valor de reversión ), correspon-- diente al Pb, venga afectada del mínimo error.

Para muestras de origen orgánico o vegetal el -- contenido en Bi no es, generalmente, muy alto, y dos extrac-- ciones y reversiones sucesivas son, normalmente, suficientes para la obtención de resultados aceptables.

#### II.3.5.1.- MINERALIZACION DE LAS MUESTRAS.

##### a) Mineralización por medio de la técnica del frasco de oxígeno.

El método se siguió en las condiciones descritas en la sección II.2.1.a., utilizando soportes de vidrio ( Figura 13 (A)), para las combustiones puesto que el Pb puede reaccionar con los soportes de platino.

La solución absorbente fue ácido clorhídrico --- ( 2 ml de  $\text{ClH}$  37% en 25 ml de agua libre de metales es la -- cantidad idónea para combustiones en matraces de 1000 ml ).

b) Mineralización mediante la mezcla sulfonitrico-perclórica.

El procedimiento fue seguido en las condiciones establecidas en la sección II.2.1.b.

c) Mineralización mediante el reactivo de Fenton.

El procedimiento fue seguido en las condiciones establecidas en la sección II.2.1.c.

II.3.5.2.- SEPARACION DEL PLOMO.

Tanto en la determinación por el método del monocolor, como en la realizada por el método de reversión de -- Irving y Butler, la separación del Pb, del resto de elementos y su determinación son efectuadas mediante el mismo reactivo, ditizona. No obstante, en este segundo método, existe una fase en la que el Pb es separado del posible bismuto y -- que se describe a continuación.

Una vez fría la disolución procedente de la mineralización se añaden, con agitación mecánica 2 -3 ml de  $\text{NH}_3$  concentrado ( o unas gotas si la mineralización se efectuó mediante el reactivo Fenton ) muy lentamente y con precaución para evitar proyecciones de líquido fuera del vaso. Se añaden, en este momento, 20 ml de solución de citrato amónico 50% y 4 gotas de solución de rojo fenol, continuando en--

tonces, la neutralización con  $\text{NH}_3$  cc y finalmente diluido, hasta viraje del indicador. Una vez fría esta disolución - se transfiere a un embudo de decantación de 100 ml, procurando que el volumen de la solución y aguas de lavado no sea superior a 70 ml.

Se añaden sobre esta disolución 10 ml de clorhidrato de hidroxilamina 20% y 3 ml de cianuro potásico -- 5 %. El pH final de esta disolución debe ser aproximadamente de 8.5 .

Se extrae durante un minuto esta disolución -- con porciones de 3 ml de solución standard de ditizona --- hasta que dos extractos consecutivos, no sean alterados en su color verde. Es necesario realizar la separación de fases con precaución a fin de que nada de la fase acuosa pueda pasar, junto con los refinados orgánicos, al embudo de 50 ml ( en el que tiene lugar la siguiente etapa del proceso ), lo que causaría una alteración del pH en el proceso de reversión que resultaría, de esta manera incompleto.

Se reúnen los extractos orgánicos en un embudo de decantación de 50 ml y se agita durante un minuto con 5 ml de solución 0.03 % de  $\text{NO}_3\text{H}$ , con lo que el  $\text{Pb(II)}$  es revertido a la fase acuosa y separado del  $\text{Bi(III)}$ , que -- queda en la fase orgánica en forma del ditizonato correspondiente.

Una vez separadas las fases, se despreja la orgánica ( ditizona liberada, ditizonato de bismuto y otras impurezas solubles en  $\text{Cl}_4\text{C}$  ), operando sobre la fase acuosa ( que contiene el  $\text{Pb(II)}$  ), en la forma que se describe posteriormente.

#### II.3.5.3.- DETERMINACION DEL PLOMO.

a) Determinación por el método monocolor con Ditizona.

El líquido procedente de la mineralización se --  
transfiere a un embudo de decantación de 100 ml y se trata  
en la siguiente forma:

Añadir 1 ml de solución de clorhidrato de hidroxilaмина 10 % y 10 ml de la solución de citrato amónico 10 %. Ajustar el pH a 9.5, por adición de solución de amoníaco 5 N gota a gota, comprobando con un pHmetro. Añadir, entonces, 2 ml de solución de cianuro potásico 5 % y agitar para mezclar bien. Se añaden ahora, 5 ml de solución clorofórmica de ditizona ( 0.5 mg/ml ) y se extrae el ditizonato de plomo por agitación vigorosa durante un minuto. se permite que las fases se separen, transfiriendo el refinado orgánico a un embudo de decantación de 50 ml y se repite la operación de extracción las veces necesarias para que el último refinado no varíe su color verde.

Los extractos orgánicos reunidos en el embudo de 50 ml son ahora agitados con porciones de 10 ml de solución de cianuro amoniacal, hasta que el color de la ditizona no aparezca en la fase acuosa ( color amarillo-naranja ).

La fase orgánica resultante, se transfiere, entonces, a un matraz de 50 ml ( o menor, en función del Pb -- presente y las extracciones que hayan sido necesarias ), que es enrasado con cloroformo y agitado para homogeneizar la -- solución. La absorbancia de esta disolución es medida a 515 nm utilizando cloroformo como referencia.



La curva de calibrado se traza por medida de cantidades exactamente medidas de solución standard de plomo, en estas mismas condiciones.

b) Determinación por el método de reversión de Irving y Butler.

Partiendo de la fase acuosa obtenida en la separación, descrita en la sección II.3.5.2., se opera en la siguiente forma:

Se añaden a la fase acuosa ( o a una parte alícuota, conveniente de ésta, si la cantidad de Pb es, relativamente grande ), 1 ml de solución de citrato amónico 20 %, 1.5 ml de solución de cianuro potásico 5 % y 2.5 ml de solución 2% de  $\text{NO}_3\text{H}$ , con lo que el pH de la solución final debe ser aproximadamente 8.5 .

Se añaden, entonces, 7 ml ( o diferente cantidad en función de la cantidad de Pb esperada y el tamaño de las cubetas utilizadas en la absorciometría ), de solución standard de ditizona y se agitan las fases durante un minuto, y se permite que éstas se separen, transfiriendo la orgánica a un tubo de vidrio con tapón de rosca. Es necesario que nada de la fase acuosa pase junto con la orgánica, lo que causaría una incompleta reversión y errores, por dispersión de la luz, durante la fotometría. Para esto se seca cuidadosamente el vástago del embudo ( que no ha de ser muy largo ) con un papel de filtro enrollado, despreciando las primeras gotas de fase orgánica que, sirven, de esta manera, para limpiar el tubo del vástago y el papel de filtro. La solución así obtenida, es la que llamaremos " SOLUCION 1".

Esta SOLUCION 1 es dividida en dos porciones, aproximadamente iguales, ( 3.5 ml aproximadamente cada una ). Una de estas porciones se pasa a un embudo de decantación de 25 ml, añadiendo 3 ml de solución 0.03 % de  $\text{NO}_3\text{H}$ . Se agita esta solución mezcla, durante 1 minuto -- (reversión ), transcurrido el cual, y una vez lograda la separación de fases ( durante este tiempo el vástago del embudo es secado con una tira de papel enrollada, que se deja en su interior ), se decanta la orgánica, despreciando las primeras gotas ( que han de servir para arrastrar las impurezas del papel de filtro y limpiar el tubo del vástago ) a otro tubo de centrífuga, con tapón de rosca. La solución ahora obtenida, es la que llamaremos "SOLUCION 2 " .

La absorbancia de estas dos soluciones orgánicas es medida, sin permitir que transcurra demasiado tiempo, en células de 1.0 cm de paso óptico a 620 nm, frente a  $\text{Cl}_4\text{C}$ , como referencia.

Los ensayos en blanco deben ser efectuados en idéntica forma. La diferencia entre las lecturas de absorbancia obtenidas para las soluciones, antes y después del proceso de reversión (  $A_2 - A_1$  ), proporciona el correspondiente valor de reversión ( R ), para la cantidad de plomo considerada:

$$R = A_2 - A_1$$

El proceso completo de separación y medida de los mineralizados, aparentemente complicado ha sido representado en forma muy esquemática en el diagrama de la Figura 19.

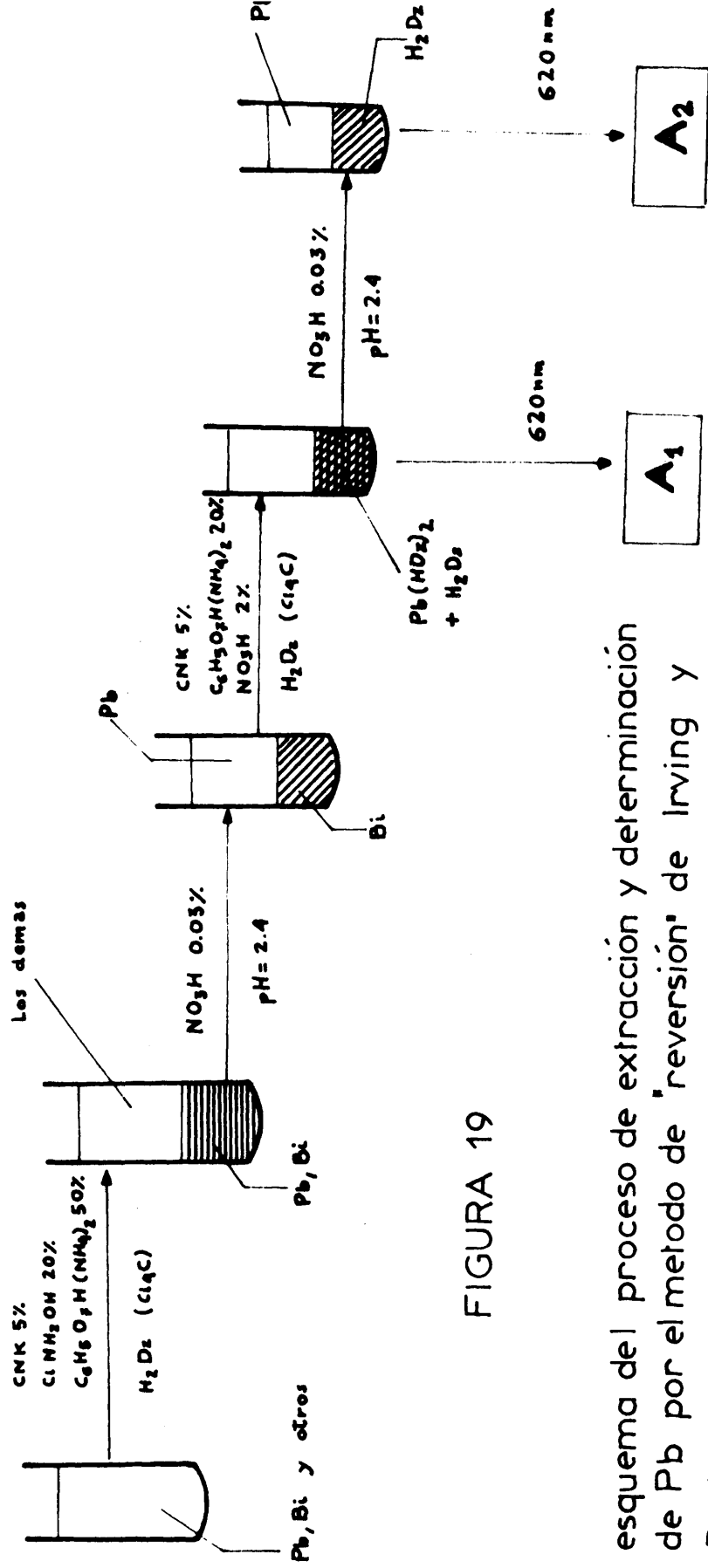


FIGURA 19

esquema del proceso de extracción y determinación de Pb por el método de 'reversión' de Irving y Butler

NOTA : La determinación puede ser efectuada igualmente por medida de la absorbancia de las soluciones "1", frente a un calibrado, realizado en la misma forma, utilizando en este caso el método del bicolor --- (medida directa de la solución ) o del monocolor ( tratamiento de la solución "1", con solución amoniacal diluida de --- cianuro y medida de la absorbancia del refinado orgánico resultante ). El proceso sería, en esta forma, esencialmente idéntico al descrito en el punto a), de esta misma sección, pero eliminando previamente, mediante la primera reversión - el posible Bi, contenido en la muestra.

c) Determinación por medio de A.A.S.

Las muestras, con o sin adición de plomo, que -- habían de ser analizadas por espectrofotometría de absorción atómica fueron mineralizadas con el reactivo Fenton ( sección II.2.1.c. ) y una vez concluido el proceso de mineralización ( obtención de un residuo final transparente de color amarillo ), simplemente han de ser diluidas y filtradas en matraces aforados de 50 ml, que son enrasados con las aguas de lavado del vaso de ataque.

Estas disoluciones son llevadas directamente -- a la llama de aire- acetileno del aparato, registrando las correspondientes absorbancias.

La curva de calibrado se prepara por dilución en una mezcla de  $\text{NO}_3\text{H}$  y  $\text{SO}_4\text{H}_2$  al 2 % aproximadamente, de cantidades convenientes de disolución standard de plomo, midiéndolas en la forma descrita.

Los parámetros experimentales de estas experiencias han sido:

- .- Espectrofotómetro : PERKIN-ELMER mod 303.
- .- Rango : U.V.
- .- Longitud de onda : 216.5 nm
- .- Intensidad de alimentación de la lámpara de cátodo hueco de Pb : 30 mA
- .- Rendija : 4 ( posición fija )
- .- Flujo de aire (posición de rotámetro ) 9
- .- Flujo de acetileno (posición de rotámetro ) 9

#### II.3.6.- DETERMINACION DE CADMIO.

Al igual que en el caso de los elementos anteriores, la determinación de cadmio a nivel de trazas, ha ocupado la atención de un gran número de investigadores, en los últimos años, dada su alta toxicidad (505,506,507,508, 509) y su creciente incidencia como contaminante.

En condiciones normales el Cd debe hallarse ausente, o en muy pequeñas cantidades en las muestras de origen orgánico por lo que, los métodos aplicables deben ser -- extraordinariamente sensibles.

No obstante, se requiere comúnmente, partir de -- cantidades apreciables de muestra ( del orden de la decena de gramos ) y someter el mineralizado, previamente a la medida por el método elegido, a un proceso de aislamiento y -- preconcentración del elemento.

Es abundante la literatura existente sobre el particular; Marczenko (331) reunió una buena serie de trabajos sobre el aislamiento y preconcentración del Cd, en diversas matrices, tanto inorgánicas como orgánicas, previo a la determinación del elemento por métodos espectrofotométricos. Esta revisión comprende, métodos de precipitación, extracción con disolventes inmiscibles y cambio iónico.

Entre los primeros se citan la precipitación -- como sulfuro, utilizando algunos elementos del II grupo de la marcha analítica, como colectores (510), la formación de compuestos poco solubles de los halocomplejos de Cd, con -- colorantes básicos como el azul de metileno, violeta de metilo y verde malaquita (511), entre otros.

Respecto a los métodos de extracción, se citan la extracción con dietilditiocarbamato (512), 8-hidroxiquinoleína, acetilacetona, etc., (513). También han sido utilizadas con este propósito, la extracción con disolventes -- oxigenados de los yodo y sulfocianocomplejos de Cd (514), -- la extracción en disolventes no-polares de compuestos formados por los halocomplejos de Cd y compuestos básicos, como DAM (515), tribenzilamina (516), y cambiadores líquidos --- (517,518).

La extracción con ditizona, generalmente, es -- efectuada para la posterior determinación con este mismo -- reactivo aunque, a veces, puede ser una fase intermedia únicamente.

Respecto a los métodos de cambio iónico, las resinas aniónicas han sido las más, comúnmente, utilizadas, -- haciendo uso de los respectivos clorocomplejos (519,520,386) así como de los yodocomplejos (472,521) y bromocomplejos (373). También han sido utilizados los cambiadores catiónicos (373, 523,524).

Más recientemente Crosby (119) ha publicado una breve y excelente revisión sobre estos métodos, así como, -- sobre los métodos de determinación final.

Así, para la determinación por espectrofotometría de absorción atómica, recomienda la formación del correspondiente complejo con tetrametilenditiocarbamato amónico y la extracción de este quelato en metil-pentan-2-ona, -- con aspiración directa a la llama, de la fase orgánica. El A.M.C., en 1969 (525), recomendaba la introducción directa a la llama de los mineralizados obtenidos por vía húmeda, -- y en 1975 (243), se recomienda la extracción del Cd, desde el mineralizado, puesto en una concentración aproximadamente 0.1 M en IK, con solución de resina Amberlita LA-2, en -- metil-4-pentan-2-ona.

Independientemente de la determinación espectrofotométrica con ditizona, y en menor grado, han sido utilizadas, también, la polarografía (525,526), la espectrografía de emisión (526), absorción atómica con atomización electrotérmica (527,528), la voltametría de redisolución anódica (529,530) y la espectrometría de activación neutrónica (531).

La determinación espectrofotométrica con ditizona, sin embargo, ha sido ( y continúa siendo ) durante mucho tiempo, el método preferido por la mayoría de los investigadores y analistas, aunque, en años recientes la absorción atómica ha ganado un considerable terreno, con respecto a -- la primera, que fué el método elegido en nuestro caso.

El cadmio reacciona con la ditizona en medios -- alcalinos ( desde neutro hasta fuertemente alcalino ), produciéndose un quelato de color rosado, moderadamente soluble en  $\text{Cl}_4\text{C}$  y más en  $\text{Cl}_3\text{CH}$  ( como la mayoría de los ditizonatos ).

El método es muy sensible (  $\epsilon = 8.8 \times 10^4$ ;  $a = 0.78$ ; longitud de onda máxima 520 nm ).

El hecho de que el ditizonato de cadmio sea estable en medios fuertemente alcalinos ( 5 - 20 % en NaOH ), permite su extracción selectiva, frente a metales como Pb, Bi, Sn(II), cuyos ditizonatos respectivos, son destruidos en este medio. No obstante, un apreciable número de metales forman, en estas condiciones, ditizonatos secundarios que suponen una seria interferencia en el proceso de extracción determinación del cadmio. Estos metales son, principalmente, los nobles y seminobles, tales como Au, Pt, Pd, Ag, Hg. y Cu, de los que, excepto los dos últimos, no resulta, en absoluto, normal su presencia en muestras de origen vegetal. En cualquier caso, y de existir, deben ser separados previamente a la extracción del cadmio.

Puesto que la mayoría de estos elementos forman ditizonatos primarios a pH ácido, y el cadmio no lo hace, la preextracción a pH ácido con solución de ditizona, es método normalmente, recomendado (331), para su eliminación.

Otros elementos que no forman ditizonatos en medios alcalinos pueden, sin embargo, suponer interferencia por su precipitación como hidróxidos. La adición de citrato ó -- tartrato, es método normalmente recomendado (331), para evitar estos problemas.

La inclusión en el medio de reductores ( el clorhidrato de hidroxilamina es el más comúnmente utilizado en este sentido ), es un medio útil para prevenir la oxidación de la ditizona, por algunos cationes, como el Fe(III), etc., y por el oxígeno disuelto a esos valores de pH.



En el método propuesto por Marczenko (331), se hace uso de estos agentes, junto con la adición de dimetilglioxima como complejante del Co y Ni.

Saltzman (532), prescindió de la extracción -- previa en medio ácido, prefiriendo realizar una doble ex-- tracción del Cd, a partir de soluciones alcalinas conte--- niendo cianuro. La primera extracción se efectuaba de una solución 6-7% de NaOH y 0.2 % de CNK, y la segunda de una solución 6-7 % de NaOH y 0.01 % de CNK. Después de la pri-- mera extracción la fase orgánica se somete a una reextrac-- ción con disolución de ácido tartárico. En estas condicio-- nes, la primera extracción incorpora a la fase orgánica -- el Cd, junto con trazas de Pb, Zn, mientras que el proceso de reextracción, permite separar el Cd de la Ag y Hg, con lo que el método, en la segunda extracción resulta selecti-- vo para el Cd ( el método sometido a discusión comparativa con otros, en 1969 por el A.M.C. (525), es esencialmente el propuesto por Saltzman ).

En todos los casos, como se vé, resulta necesaria la utilización de dos o más extracciones y de un número considerable de reactivos, que han de ser pacientemente pu-- rificados previamente a su utilización, a fin de conseguir blancos reducidos. Por esta razón, en nuestro caso se ha -- preferido la utilización de un método de aislamiento, pro-- puesto por Hefley y Jaselskis (533), para la determinación posterior de Cd por fluorimetría con calceína. El método -- es una modificación del esquema, ya clásico, de Kraus y -- Moore (534), consistente en la fijación del Cd y algunos -- otros elementos en medio ClH 2M, en una resina aniónica -- Amberlita IRA 400, regenerada en forma cloruro y la poste-- rior elución diferencial de los iones fijados, con diferen-- tes concentraciones de ClH.

En el esquema de Hefley y Jaselskis, el Cd es separado de Ca(II), Mg(II), Zn(II), Cu(II), Co(II), Fe(II), Ni(II), Cr(III) y Al(III), fijandolos todos en la resina en ClH 2 M y eluyendo, primeramente, Ca, Mg, Co, Ni, Al, - Cr, y Cu con ClH 2M y el Zn en ClH 1 M. En este momento, el Cd es el único ión retenido en la resina, por lo que es liberado por regeneración de ésta, con KOH y  $\text{NO}_3\text{H}$ .

Aunque en el artículo de Hefley y Jaselskis se propone la utilización del método para el análisis de muestras biológicas, la técnica de elución cromatográfica, parece un tanto inviable, pues, supone la fijación sobre la resina de la muestra ( en este caso el mineralizado ) en un pequeño volumen final, lo que, prácticamente no es posible pues, en todos los métodos de mineralización de materiales orgánicos el volumen final utilizable de mineralizado es relativamente grande al ser necesario reunir al residuo, los líquidos de lavado del recipiente de ataque.

Por esta razón, en nuestro caso se ha preferido la técnica de análisis frontal, alimentando la columna con la solución mineralizada, puesta en un medio de concentración 2 M en ClH, de tal manera que los iones que son -- eluidos con ClH 2M, no quedarán retenidos ( una posterior adición de ClH 2M eliminará sus posibles restos ), pasando despues ClH 1M y procediendo finalmente a la liberación -- del Cd, tal y como se recomienda en el trabajo de referencia (533).

En estas condiciones, el único catión de los -- ensayados en nuestro caso ( el Ca, Mg, Al y Cr no se probaron, pues en la determinación con ditizona no tienen ninguna incidencia y el Fe(II) no existe en este estado al final de los ataques ) que queda retenido junto con el Cd, es el Hg(II), cuya interferencia y eliminación no plantean demasiados problemas .

El eluato final, que contiene únicamente el Cd, es extraído directamente con solución de ditizona en  $\text{Cl}_4\text{C}$ , previo establecimiento de un medio 5 % en NaOH, midiendo su color a 520 nm frente a  $\text{Cl}_4\text{C}$  como referencia ( en estas condiciones de alcalinidad únicamente resulta el método -- del monocolor aplicable ).

Con este procedimiento se evita la utilización de varias extracciones en diferentes medios y los únicos reactivos utilizados en el proceso ( sin tener en cuenta los propios del ataque, comunes a cualquier método de determinación ) son  $\text{ClH}$ , KOH,  $\text{NO}_3\text{H}$  y NaOH, todos los cuales pueden ser adquiridos en condiciones de pureza suficientes para el trabajo analítico de trazas y no precisan de una purificación previa.

Como contrapartida, el método de cambio iónico requiere más tiempo que los de extracción, inconveniente éste, que puede ser obviado, trabajando con varias columnas de forma simultánea.

#### II.3.6.1.- MINERALIZACION DE LAS MUESTRAS.

- a) Mineralización por medio de la mezcla sulfonitrico-perclórica.

El procedimiento seguido fué el descrito en la sección II.2.1.b.

Una vez sometidos los mineralizados al prolongado proceso de evaporación, a fin de eliminar la mayor par

te del  $\text{ClO}_4\text{H}$  y una vez fríos, fueron neutralizados, previa adición de unos mililitros de agua, con KOH en lentejas, - con las precauciones necesarias para evitar proyecciones - de líquido fuera del vaso, y enfriando la mezcla, hasta aparición de precipitados ( perclorato potásico y sulfato potásico ) y, finalmente con solución de KOH 0.5 M hasta viraje del rojo fenol.

Se permite que las soluciones se enfríen, tras lo que se diluyen hasta 50 ml aproximadamente y se añaden 10 ml de  $\text{ClH}$  concentrado y se transfieren al embudo, previa agitación ( todo el precipitado debe disolverse ahora ), - conectado a la columna incluyendo con esta solución los líquidos de lavado del recipiente de ataque, efectuados con  $\text{ClH}$  2 M.

Tras este tratamiento la solución queda lista para el proceso de separación que será, posteriormente descrito.

b) Mineralización por medio del reactivo de Fenton.

El procedimiento seguido fué el descrito en la sección II.2.1.c.

Una vez seguido este procedimiento y obtenido - un residuo líquido final transparente, se permite que éste se enfríe y se añaden unas gotas de solución 40% de NaOH, hasta que se aprecien los primeros indicios de precipitación de hidróxido férrico pardo, con lo que prácticamente todo el ácido estará neutralizado. Se añaden a continuación unas gotas de  $\text{ClH}$  cc., y se pasa la solución al embudo aco-

plado a la columna de cambio iónico, incluyendo con ésta -- solución los líquidos de lavado del vaso de ataque, efectuados con ClH 2M. La solución queda así lista para realizar -- el posterior proceso de separación del Cd.

#### II.3.6.2.- SEPARACION DEL CADMIO.

Los mineralizados, tanto si proceden de ataque -- por mezclas ácidas o por el reactivo Fenton, y una vez puestas en medio ClH 2M, son pasados lentamente ( 1 gota cada -- dos segundos, aproximadamente ), a través del lecho de resina Amberlita IRA 400, en forma cloruro, despreciando el eluto.

Una vez que toda la solución ha pasado por la -- columna se sitúan en el embudo 25 ml de ClH 2M, continuando la elución con la misma velocidad, con lo que se eliminan -- la mayoría de los cationes y del Fe(III), procedentes del ataque ( si éste fué efectuado mediante el reactivo de Fenton ).

Se pasan a continuación y con la misma cadencia 50 ml de ClH 1M y, una vez concluida la elución, se añade 1 ml de agua , se permite que eluyan las 10 primeras gotas, tras lo que, el eluato emergente de la columna, comienza a colectarse en un embudo de decantación de 50 ml.

Se añden entonces sobre el embudo, conectado a la parte superior de la columna, sucesivamente y por este -- orden, 10 ml de KOH 0.5 M, 5 ml de H<sub>2</sub>O, 5 ml de NO<sub>3</sub>H 1M y 15 ml de H<sub>2</sub>O, con lo que el Cd es liberado de la columna y

el líquido recogido en el embudo de decantación queda listo para efectuar la posterior determinación colorimétrica.

La columna se regenera por paso de 15 ml de KOH 0.1 M, 250 ml de  $H_2O$  y 15 ml de  $ClH$  2M.

Se preparan para este fin, columnas de aproximadamente 5 cm de altura de resina, resultando posible trabajar con varias columnas simultaneamente, siempre y cuando cada una de ellas haya sido comprobada mediante blancos y patrones de Cd, previamente.

#### II.3.6.3.- DETERMINACION DEL CADMIO.

##### a) Determinación espectrofotométrica con Diti<sub>2</sub>zona.

Una vez recogido el eluato final en el embudo - de 50 ml, se añaden 5 ml de NaOH 40% y se extrae el Cd con porciones de 5 ml de solución standard de diti<sub>2</sub>zona en tetracloruro de carbono agitando durante 2 minutos, hasta que el refinado orgánico resultante, no manifieste color rosado.

Los refinados orgánicos se reúnen y llevan a un volumen adecuado ( 10, 25, etc., ml, en función de las cantidades de Cd manejadas ), y se mide su color en células de 1.0 cm de paso óptico, frente a  $Cl_4C$  como referencia a la longitud de onda de 520 nm.

En el interior del vástago de los embudos se -  
sitúan unas tiras de papel de filtro enrolladas, para evita  
tar que las disoluciones orgánicas pasen túrbidas, pero si  
ésto no es suficiente, una vez enrasados los matraces al -  
vòlumen adecuado, se filtran los líquidos por papel Whatman  
n°40, recogiendo el filtrado en tubos de centrífuga con --  
tapón de rosca, procediendo entonces, a medir la absorban-  
cia de estas disoluciones filtradas.

La curva de calibrado se traza en estas mismas  
condiciones, sometiendo a extracción cantidades determina-  
das de solución standard de cadmio, diluidas con agua has-  
ta un volumen de 35 ml y añadiendo 5 ml de NaOH 40%.

b) Determinación del Cd por A.A.S.

Las muestras y blancos, con o sin adición extera  
na de Cd que se analizaron por espectrofotometría de absor-  
ción atómica fueron mineralizados por medio del reactivo de  
Fenton y, una vez concluido este proceso, se diluyeron simpleme  
nte y se filtraron en matraces aforados de 50 ml, que fuero  
n enrasados con las aguas de lavado del vaso .

Estas disoluciones, son llevadas directamente a  
la llama de aire-acetileno del aparato.

La curva de calibrado se prepara por dilución -  
en una mezcla de  $\text{NO}_3\text{H}$  y  $\text{SO}_4\text{H}_2$  2%, aproximadamente, de cantida  
des exactamente medidas de solución standard de cadmio.

Los parámetros experimentales de estas experiencia  
s han sido:

- .- Espectrofotómetro: PERKIN-ELMER 303
- .- Rango: U.V.
- .- Longitud de onda : 228.2 nm
- .- Rendija : 4 ( posición fija )
- .- Intensidad de alimentación de la lámpara de cátodo hueco de cadmio : 6 mA
- .- Flujo de aire (posición de rotámetro) 9
- .- Flujo de acetileno (posición de rotámetro) 9

NOTA:

Tanto en este caso como en ocasiones anteriores ( secciones II.3.4.3.d., II.3.5.3.c. ) las determinaciones por medio de la técnica de espectrofotometría de absorción atómica fueron realizadas con el único objeto de comprobar - la eficiencia de los diferentes métodos de ataque de muestra y comprobar posibles pérdidas de los elementos durante los - procesos de mineralización y particularmente mediante el -- reactivo de Fenton. No se pretendía, sin embargo, la puesta a punto de métodos de análisis aplicables directamente a las muestras por medio de esta técnica instrumental (A.A.S.) y por tanto, en estos casos los elementos investigados eran, normalmente añadidos a muestras y blancos en concentraciones y niveles adecuados para la obtención de los mejores resultados instrumentales ( condiciones standard recomendadas por - la bibliografía ). Quiere ésto decir, que las condiciones establecidas en las secciones citadas son, únicamente válidas con estos fines y no para la determinación analítica del posible contenido en los elementos citados de las muestras reales, lo que ha de ser tenido en cuenta.





### III. RESULTADOS Y DISCUSION.



### III.1.- PUESTA A PUNTO DE LOS METODOS DE MINERALIZACION.

Tal y como ha sido dicho en secciones anteriores (I.5.1.1., I.5.2.4., I.5.2.5.1. y siguientes; II.2.1.a,b y c. ), en el presente trabajo la destrucción de materia orgánica como medio de mineralización de las muestras y preparación de las mismas para los diferentes métodos de determinación cuantitativa de los elementos objeto de investigación, fué abordado por tres vías diferentes, que, en la mayoría de los casos, han sido simultaneamente utilizadas, y con fines comparativos, en orden a la dilucidación de cual de las tres había de ser la más satisfactoria, en cuanto a las consideraciones efectuadas en la sección correspondiente de la Introducción de esta memoria ( sección I.5. ).

Estos métodos habían sido tomados de la bibliografía y, consecuentemente, habían sido adoptadas las condiciones ofrecidas por ésta; condiciones que, tal como se ha visto en las secciones citadas, habían sido ampliamente estudiadas por un gran número de investigadores, en las dos primeras alternativas ( frasco de oxígeno y mezcla sulfonitrico-perclórica ), por lo que en nuestro caso, se ha procedido, únicamente a seguir estas indicaciones y a comprobar su correcta aplicabilidad al caso concreto de la CMC-Na, en relación con los elementos considerados. En el tercer caso ( reactivo de Fenton ), y tal como se ha discutido en la sección I.5.2.5.1., y siguientes, la información bibliográfica ha sido comparativamente exígua, por lo que, partiendo de los datos disponibles, ha sido el que mayor número -- de estudios y modificaciones ha requerido.

Se describen, pues, a continuación los resultados obtenidos en estos estudios, considerados individualmente para cada uno de los tres métodos considerados.

### III.1.1.- METODO DEL FRASCO DE OXIGENO.

En el caso de pretender determinar elementos -- tales como arsénico o metales, que forman aleaciones con -- platino, los soportes construidos en este metal, no son recomendables, generalmente.

La mayoría de los investigadores han utilizado en estos casos soportes de sílice o vidrio, de distintos -- diseños (160,163), aunque los soportes de forma espiral -- han sido los mas utilizados.

En nuestro caso se comenzó por estudiar el diseño más favorable, preparándose así, soportes de vidrio -- en forma de "aro" o en forma de "garras", tal y como se ha representado en la Figura 13.

De hecho, todos los autores (163), coinciden -- en que utilizando soportes de vidrio o sílice, las combustiones, nunca son tan satisfactorias como cuando se utilizan soportes de platino. De los dispositivos utilizados en nuestro caso, resultó mucho más efectivo el que, en la --- Figura 13 aparece designado como (A), observándose en el caso del soporte (B), abundantes residuos resinosos y, --- además, las combustiones resultaban mucho más lentas, lo -- que justificaba la aparición de estos residuos. En el caso (A), la combustión es tanto mejor, cuanto menor sea el con tacto del papel que envuelve a la muestra, con el vidrio, de tal manera que, situándolo en el extremo solo las puntas de los garfios de vidrio hacen contacto con él y, por tanto, el acceso del oxígeno a la muestra se realiza con facilidad, con lo que la combustión es considerablemente más rápida y completa, a pesar de lo cual, siempre aparecen ciertos residuos carbonosos.

Por otra parte, el situar la muestra de esta -- manera, trae como consecuencia el peligro de que, parte de ésta pueda caer sobre la solución antes de que la combustión se haya completado, por lo que la utilización de este tipo de soportes requiere una cierta habilidad y adiestramiento por parte del operador.

Algo similar ocurre con el soporte de platino en forma de "clip", que se utilizó alternativamente a la -- malla de platino, clásica, standard. En este caso el acceso del oxígeno a la muestra es total y las combustiones resultan perfectas, pero en ocasiones la muestra caía sobre la solución sin completar su combustión, lo que, lógicamente, inutilizaba la experiencia. Esta alternativa, sin embargo, tiene la ventaja de ahorrar una cantidad muy considerable -- de platino, en los dispositivos experimentales de combustión de fabricación propia.

Respecto a los demás dispositivos ( matraces, papel, cápsulas, etc. ) fueron adoptados como enteramente satisfactorios, los suministrados por "A.H. Thomas", de -- tipo standard.

Las experiencias sobre el tipo de soluciones -- absorbentes a utilizar y sus cantidades, fueron realizadas a partir de los datos de la bibliografía y sus resultados fueron, los que han sido detallados en las técnicas experimentales de los elementos a los que el método fué aplicado ( S, As, Hg, Pb ).

En los casos en los que fué necesario partir -- de muestras líquidas, tal y como será discutido en los casos particulares en los que lo fué (Pb, Hg ), se siguieron dos procedimientos para la preparación de la muestra; uno de ellos tomado de la bibliografía (115), consiste en depo

sitar directamente sobre el papel la cantidad precisa de solución y secar éste, bajo la acción de una lámpara de radiación infrarroja, previamente a la combustión. En el otro caso lo que se hacía era, depositar las soluciones en las cápsulas de gelatina y evaporarlas bajo la acción de una lámpara infrarroja. Los resultados obtenidos en cada caso, serán discutidos en las secciones correspondientes.

### III.1.2.- METODO DE LA MEZCLA SULFONITRICOPERCLORICA.

Las condiciones experimentales para la mineralización de cantidades iguales o inferiores a 2 gramos de muestra habían sido tomadas de la bibliografía (1,2) y, para mayores cantidades ( 5 gramos ) simplemente, fueron dobladas las proporciones de reactivos utilizados. Las condiciones y precauciones que han de ser tomadas durante el proceso han sido descritas en la sección II.2.1.b., debiéndose insistir, únicamente, en algunos puntos de interés.

.-El orden de adición de las especies debe ser el establecido en la sección II.2.1.b., ( ácido sulfúrico , ácido perclórico, ácido nítrico y muestra ) y particularmente, en el que la muestra debe ser introducida en los vasos en último término. Esta manera de proceder viene justificada por el hecho observado, de que, en estas condiciones, la cantidad de espuma producida en la primera fase de la reacción, es menor que si la muestra está previamente introducida en el líquido. Tal y como se dijo, la reacción, que precisa calefacción intensa para su inicio, se

autocataliza, una vez éste se ha producido, progresando con velocidad creciente y siendo, asimismo, creciente la cantidad de espuma producida. Si la muestra es añadida en último lugar y el vaso llevado rápidamente a la placa, la reacción se inicia cuando la muestra no ha sido aún "mojada" por la mezcla de ataque, desarrollandose, únicamente, en los primeros momentos, en la superficie inferior de separación entre fases.- Esta reacción se caracteriza por la aparición - de uno, o más, puntos de ataque, desprendiéndose burbujas pardas de óxido nitroso. A partir - de este momento, el ataque progresa ascendentemente reaccionando sucesivamente estratos consecutivos de la masa sólida, con lo que en ningún momento, la reacción rebasa los bordes del vaso. Si, por el contrario, la muestra se introduce - en los vasos antes que los ácidos, éstos la mojan totalmente, de forma que en el momento de - iniciarse la reacción, lo que existe en el vaso es una masa gelatinosa, que impide ( dificulta ) el desprendimiento de las burbujas de vapores - nitrosos y, además, la reacción se inicia, si--multáneamente en toda la masa de la mezcla, con lo que resulta mucho más espectacular, produciendose gran cantidad de espumas que pueden ( y de hecho, suele ocurrir ) rebasar los bordes del - vaso inutilizando la experiencia.

.-Otra observación interesante es la forma en la que deben hacerse las adiciones de ácido nítrico. Se ha observado que resulta preferible realizar pequeñas adiciones del ácido, hasta el punto de que, por ejemplo, en el caso de un ataque que - precisaba de 5 adiciones de 10 ml de  $\text{NO}_3\text{H}$  para



completarse, la misma cantidad de muestra, precisaba, al menos, 4 adiciones de 20 ml de ácido, para llegar al mismo término, por lo que - se ha establecido que para cantidades de muestra de 5 gramos, las adiciones sean de 10 ml y de 5 ml para cantidades de muestra del orden de 2 gramos, con lo que el número de adiciones es similar ( 5, por lo general ). Otro problema lo plantea el momento en el que, el ácido, debe ser adicionado. Se ha observado que el consumo total de ácido nítrico, depende significativamente de este factor, y así, resulta muy - superior, si las adiciones se efectúan cuando las disoluciones comienzan a dar señales de -- carbonización. Este hecho puede ser justificado por dos hipótesis diferentes. Por una parte, si la adición se efectúa cuando la solución está, aún, muy caliente, es sabido que una fracción considerable de ácido nítrico se pierde -- por evaporación, no interviniendo, pues, en el proceso de oxidación y, precisándose, por tanto, una mayor cantidad para completar dicho proceso. Por otra parte, la aparición de signos de carbonización, indica que todo el  $\text{NO}_3\text{H}$ , ha sido eliminado y, por tanto, el  $\text{ClO}_4\text{H}$  es el ácido que, únicamente, ejerce acción oxidante sobre la muestra, con lo que el consumo de  $\text{NO}_3\text{H}$ , necesario, resulta, lógicamente, menor.

El método adoptado, en definitiva, conjuga estos dos efectos, por una parte se permite que las mezclas llegen antes de cada adición, a carbonización manifiesta, tras lo que, los vasos son separados de la calefacción y dejados en reposo durante algunos minutos, durante los que van enfriándose, algo, y el perclórico, continúa ejerciendo su actividad

oxidante. Al adicionar el  $\text{NO}_3\text{H}$ , las soluciones están ya, - algo frías y, por tanto, las pérdidas por evaporación son menores. Esta forma de proceder supone un ahorro significativo de  $\text{NO}_3\text{H}$  ( al menos 20-30 ml de ácido ), lo que repercute en el costo general del proceso, tiempo invertido en los ataques y valores de los blancos obtenidos. Por último, el adicionar el  $\text{NO}_3\text{H}$  de esta forma supone una reacción menos violenta, debido a que las mezclas están más frías,

Fs de destacar, asimismo, la total ausencia de explosiones debidas al ácido perclórico en todo el proceso, en contra de lo afirmado en ocasiones por la bibliografía y el mucho menor consumo de reactivos y tiempo, comparativamente a cuando el  $\text{ClO}_4\text{H}$  es adicionado en las últimas fases del proceso, previa destrucción de la mayor parte de la materia orgánica con  $\text{SO}_4\text{H}_2$  y  $\text{NO}_3\text{H}$ .

La evaporación de los residuos finales resulta necesaria, ya que se ha partido de una considerable cantidad de ácido sulfúrico, lo que plantea problemas en los -- posteriores procesos de separación y determinación ( necesidad de tediosas y peligrosas neutralizaciones con reactivos concentrados, o bien diluciones excesivas, en algunos casos irrealizables por implicar problemas de pérdida de - sensibilidad de los métodos de medida utilizados). Este lento proceso es el responsable de que el método resulte muy tedioso ( más de 4 horas ).

El método, no obstante, se ha mostrado sumamente efectivo y fiable, siendo las recuperaciones de los diferentes elementos, prácticamente cuantitativas en todos - los casos, tal y como será discutido posteriormente, en las secciones correspondientes.

### III.1.3.- METODO DEL REACTIVO FENTON.

Tal y como se ha discutido en la sección I.5.2. 5.1., y siguientes, únicamente Sansoni y Kracke (289,290,--291), han estudiado el proceso de aplicación del reactivo de Fenton a la mineralización de muestras orgánicas con fines analíticos, en el mismo sentido en el que ha sido utilizado en nuestro trabajo ( o al menos, no ha sido posible localizar otras referencias bibliográficas al respecto, tras una exhaustiva revisión bibliográfica ).

Los parámetros estudiados por Sansoni y Kracke (290) fueron:

- .- Naturaleza y cantidades de muestra ( para 18 tipos de substratos orgánicos, carne, pescados, cacao, celulosa, orina, AEDT, etc. ), - desde 100 a 1000 g, ( para carnes con bajo contenido en grasa ) utilizándose el peso de los residuos de evaporación y calcinación de ataque, como factor comparativo.
- .- Influencia de la concentración de  $H_2O_2$  utilizada ( 10, 20, 30 % ) para disoluciones acidificadas ( o no ) y, en presencia, o no, de Fe(II).
- .- Influencia del modo de adición del  $H_2O_2$  ( tratamiento con pequeñas adiciones repetidas, o en una sola vez )
- .- Variación del residuo obtenido con el tiempo de ataque y con la concentración de  $H_2O_2$ .

- .- Influencia de la acidez del medio y variación del pH de la disolución con el tiempo y la concentración de  $H_2O_2$ , así como del tratamiento ( o no ) con Fe(II).
- .- Influencia de la temperatura de reacción sobre el residuo final obtenido.
- .- Variación de la temperatura con el tiempo, -- durante la reacción.
- .- Posibilidades de reacción espontánea.

Todos estos parámetros fueron estudiados para el proceso de tratamiento con una solución de Fe(II), o utilizando la reacción espontánea debida al propio contenido en Fe de las muestras. Sansoni y Kracke (290), estudiaron el -- reactivo Fenton como vía de mineralización de carne para determinar trazas de  $^{137}Cs$ , debidas a contaminación radiactiva. La carne ( y particularmente la de algunas especies ) tiene suficiente Fe para iniciar el proceso catalítico cuando la mezcla de reacción alcanza los 80 - 90°C, por lo que no resulta precisa una adición posterior del ión ferroso. - También utilizaron para su estudio las mezclas de reacción según resultan directamente sin acidificar ( pH = 5.2 ), o acidificando con  $NO_3H$  ( pH = 2 ).

Del estudio de todos estos parámetros Sansoni y Kracke, sugieren el siguiente procedimiento de realización de los ataques:

.-El material a mineralizar, pulverizado o triturado finamente, ( carnes, pescados, etc. ), se trata en un vaso de precipitados de tamaño apropiado ( en función de la cantidad de muestra ), con disolución acuosa al 30 % de  $H_2O_2$  y cantidades catalíticas de  $SO_4Fe$ , llevando la suspensión al valor de pH adecuado, por adición de  $NO_3H$  2N. Se calienta la mezcla a 80 - 90°C hasta que comienza una reacción espontánea ( alternativamente el material mezclado con  $H_2O_2$  se calienta durante 20 minutos a 80 - 90 °C, con agitación magnética, momento en el que se añade la cantidad necesaria de  $SO_4Fe$  en solución acuosa saturada, permitiendo que la reacción primaria transcurre fuera de la calefacción).

Esta reacción es perceptible por el fuerte desprendimiento de gases y abundante formación de espumas ( si éstas amenazan rebasar los bordes del recipiente se pára la agitación magnética rompiendo las espumas con una varilla de vidrio de forma que no existan remolinos ). Dicha reacción es moderada, separando la mezcla de la placa calefactora.

Las partes grasas ( caso de existir en las muestras ) no disgregadas, deben ser separadas ( una vez fría la disolución, tras 20 - 30 minutos de reacción ), por extracción en algún disolvente apropiado ( por ejemplo, triclorometileno ), o por centrifugación.

El primer residuo de evaporación, así obtenido, ha de tratarse con pequeñas porciones ( 10 ml ) de  $H_2O_2$  30%, hasta su completa calcinación y se evapora a sequedad, hasta que solamente permanezcan las cenizas inorgánicas puras, de color blanco, o con ligera coloración debida al tratamiento con Fe ( dadas las bajas temperaturas utiliza

das es frecuente que, este residuo, contenga - abundante cantidad de sales amónicas, contrariamente a lo que ocurre con otros métodos de calcinación, que, sin embargo, pueden ser eliminadas fácilmente, cuando sea necesario ).

Las cantidades a emplear, tanto de la primera adición de  $H_2O_2$  30%, de  $Fe(II)$ , como de las -- posteriores adiciones de  $H_2O_2$  dependen, del -- tipo y cantidad de muestra a mineralizar.

En el trabajo de referencia (290), se incluye - un detallado procedimiento experimental para la mineralización de 100 g de carne de ciervo.

Con respecto a la celulosa o materiales derivados o similares, cual es el caso particular del papel de - filtro Whatman n°1, se recomienda situar la muestra, finalmente dividida y machacada y, realizar el procedimiento, - antes descrito, con tratamiento por  $Fe(II)$ , a  $pH = 2$  y sin necesidad de realizar el proceso de extracción de grasas.

Se advierte de que, después de poco tiempo, se observa una coloración amarilla en la celulosa y que la disolución total requiere bastante tiempo.

Sobre esta base se dió comienzo a nuestro estudio para la mineralización de 10 o menos gramos, de muestra seca. El método seguido en principio ( el trabajo se realizó durante las experiencias de determinación de  $Zn$  ), se -- ajustaba, esencialmente, al sugerido por Sansoni y Kracke, en las siguientes condiciones:

10.0 gramos de muestra ( seca o húmeda )

100 ml de  $H_2O_2$  36%

40 ml de  $H_2O$  ( exenta de metales )

1 ml de  $NO_3H$  65%

90 mg de  $SO_4Fe.7H_2O$

Vasos de 600 ml, de forma alta.

Calefacción en placa o mechero con poca llama.

Los problemas y observaciones surgidas con estas condiciones operatorias fueron:

- .-Si la calefacción es intensa y el volumen final de las soluciones en el momento de añadir el --  $Fe(II)$  es inferior a 100 ml, la reacción progresa hasta sequedad, sin necesidad de calefacción, obteniéndose un residuo pardo, compuesto en su mayor parte por  $Fe(OH)_3$ .
- .-En las últimas fases del proceso de evaporación y, antes de la adición de  $H_2O_2$ , cuando la solución está llegando a sequedad ( supuesto que la situación, anteriormente indicada, haya sido -- obviada, vigilando cuidadosamente la calefacción), y, cuando aún restan en el vaso algunos mililitros del líquido de la reacción, ésta que, en -- ningún momento ha cesado, se hace mucho más vigorosa y, en algunas ocasiones, ( siempre en los casos en los que se había partido de 10 g de -- muestra ), comienzan a producirse en las inmediaciones del líquido pequeñas chispas que, derivan, en muy pocos segundos, en una autentica deflagración ( capaz de lanzar el vidrio de reloj que cubre el vaso, por los aires a una res

petable altura ) (\*). Este efecto no se observa en ningún caso, cuando, trabajando con las mismas cantidades de reactivos, se parte de 5 ó menos, gramos de muestra, aunque también, en la última fase de evaporación la reacción se hace mucho - más vigorosa.

El resultado, independientemente del peligro que presentan estas explosiones para el operador, es una masa sólida de aspecto parduzco, localizada en el fondo y paredes del vaso que no se disuelve completamente, al añadir la nueva porción de  $H_2O_2$ , e incluso algo de  $NO_3H$ .

.-Aún en los casos en los que no se permitía que - la mezcla llegase a esta etapa violenta, anteriormente citada, los resultados obtenidos en la -- posterior determinación de Zn, eran, para muestras de 10.0 g, sistemáticamente inferiores a - lo previsto y, en ocasiones incluso, a los blancos simultáneos.

Se planteó, pues, en este punto, la necesidad de realizar un estudio de estas pérdidas observadas en el contenido de Zn, así como de tratar de solucionar los problemas - referidos anteriormente.

(\*) Un efecto parecido a éste, se describe en el -- Analytical Methods Committee (239) en su informe referente a la utilización de agua oxigenada 50%, como medio de destrucción de materia orgánica, en el que se advierte lo siguiente: " La primera indicación de <sup>que</sup> queda poco ácido sulfúrico es que una espuma seca asciende por las paredes del vaso, produciéndose despues pequeñas -- chispas seguido de una reacción que se aviva rápidamente, desprendiendose vapores ascendentes".



Dado que el método de valoración de Zn, seguido por nosotros, es relativamente lento y no permite trabajar en el mismo día con un gran número de ataques simultáneos, se prefirió con los propósitos descritos, utilizar una técnica mucho más rápida y con menor posibilidad de interferencias, tal y como es la espectrofotometría de absorción atómica.

#### III.1.3.1.- ESTUDIO DE LAS VARIACIONES EN LA RECUPERACIÓN DE ZINC POR A.A.S.

Para este estudio se prepararon una serie de blancos y ataques con diversas cantidades de muestra a los que se añadía, desde el primer momento una cantidad fija de solución standard de Zn(II), que una vez finalizado el proceso de mineralización, eran llevados a 50 ml con agua y medida su absorción en la llama de aire-acetileno.

Los valores obtenidos se compararon con una curva de calibrado obtenida por medida de patrones de Zn en la misma acidez nítrica.

No se permitió, en esta ocasión, que ninguno de los ataques llegase a sequedad.

Los resultados así obtenidos vienen reflejados en la Tabla VI.

TABLA VI

Datos de la recuperación del Zn añadido en mineralizaciones de CMC-Na por medio del reactivo Fenton ( en medio  $\text{NO}_3\text{H}$  ).

CMC-Na mineralizada ( g )	Zn añadido ( $\mu\text{g}$ )	volumen final ( ml )	Zn encontrado ( $\mu\text{g}$ )	Zn <sup>a</sup> ( $\mu\text{g}$ )	$\Delta$ %
0.0	65.6	50.0	65.3	----	-3.2
1.0	65.6	50.0	68.9 <sub>5</sub>	67.4	+2.7
5.0	65.6	50.0	73.7 <sub>5</sub>	66.2 <sub>5</sub>	+1.0
10.0	65.6	50.0	68.5	53.5	-18.4
10.0	65.6	50.0	73.7 <sub>5</sub>	58.7 <sub>5</sub>	-10.4

<sup>a</sup> Los valores indicados resultan de restar a la columna anterior el valor 1.5 ppm de Zn x g CMC mineralizados, aceptando como valor medio del contenido en Zn de la muestra -- utilizada, 1.5 ppm, según los datos obtenidos por determinación espectrofotométrica con ditizona (II.2.4.2.), valoración extractiva fotométrica con ditizona (II.2.4.3.1.), --- A.A.S. (7) y polarografía de impulsos (535), para la misma muestra mineralizada por medio de la mezcla sulfonitricoperclórica y mediante el ácido clórico.

Se vé, pues, del examen de los datos reflejados en la Tabla anterior que, para cantidades iguales o inferiores a 5.0 gramos, el método es perfectamente aplicable, en las condiciones descritas, lo que no ocurre para cantidades de muestra de 10.0 gramos, en cuyo caso, incluso, cuando no existen problemas de explosiones, las pérdidas son considerables.

Estas pérdidas, no pueden justificarse mediante la suposición de la posible formación de algún tipo de --- compuesto de Zn muy volátil, dadas las bajas temperaturas utilizadas, ya que si éste fuera el caso, sería lógico suponer, que estas pérdidas habrían de producirse en una proporción constante, o proporcionalmente creciente con la cantidad de ~~mu~~stra mineralizada.

Es más lógico suponer, que las pérdidas se producen en las fases más violentas del proceso de ataque, razón por la que no se producen para cantidades menores de muestra, en cuyo caso tampoco la reacción adquiere la violencia citada, ni aparecen residuos insolubles

#### III.1.3.2.- MODIFICACIONES AL PROCESO DE MINERALIZACION.

Pareció, no obstante, de interés establecer las condiciones adecuadas a la mineralización de cantidades de muestra mayores ( 10 gramos al menos ).

En principio, las posibilidades de modificación del procedimiento de mineralización adoptado son limitadas:

- .- Aumento en la cantidad de reactivos iniciales ( por ejemplo, al doble ).
- .- Variación del medio ácido utilizado.

De estas dos alternativas, la primera resulta --- obvia. Es lógico suponer que, al menos, los problemas debidos a explosiones podrían eliminarse, sin embargo, la utilización de volúmenes mayores de reactivos implicaría la uti-

lización de mayores recipientes ( factor no deseable, pues serían necesarios volúmenes de lavado mayores para transferir cuantitativamente los mineralizados, acarreando ello - la consiguiente pérdida de sensibilidad en la determinación) prolongaría el tiempo necesario para realizar la operación y, en suma, aumentaría el costo del análisis.

Con respecto a la segunda alternativa, el ácido nítrico es, normalmente, recomendado por la bibliografía y, su misión es la de establecer un pH adecuado para la degradación oxidativa de la materia orgánica e impedir la precipitación del  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ( de conocidas e indeseables -en nuestro caso- propiedades, como colector de trazas metálicas ). Sobre esta base, era lógico suponer que la sustitución del  $\text{NO}_3\text{H}$  ( o su mezcla ), por otro ácido más fijo resolviese -- los problemas hallados.

Se comenzó, en este sentido, por sustituir el  $\text{NO}_3\text{H}$  por  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , ya que en experiencias anteriores se había comprobado que su presencia no afectaba las subsiguientes determinaciones y con respecto al control del método, que se venía realizando por A.A.S., y según los datos de Allan (182), la determinación no resulta prácticamente afectada por el ácido presente (  $\text{ClH}$ ,  $\text{NO}_3\text{H}$ ,  $\text{SO}_4\text{H}_2$ ,  $\text{ClO}_4\text{H}$ , etc.).--- Por otra parte la sustitución del  $\text{NO}_3\text{H}$  por el  $\text{SO}_4\text{H}_2$  suponía que:

- .- Al ser mucho mayor el punto de ebullición de este último, los mineralizados no llegarían a sequedad de forma rápida.
- .- Los sulfatos metálicos son menos volátiles - que los respectivos nitratos.

De esta manera el proceso quedaba idéntico al - descrito pero, en vez de añadir a la mezcla inicial 1.0 ml de  $\text{NO}_3\text{H}$ , se añadía 1.0 ml de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , también concentrado.

Desde el punto de vista del proceso de mineralización, propiamente dicho, los resultados obtenidos mediante esta variante, han sido:

- .-La ebullición en la primera fase del proceso - es completamente normal.
- .-La reacción al añadir el  $\text{Fe(II)}$  es menos violenta que en el caso de hallarse presente el  $\text{NO}_3\text{H}$ .
- .-La última fase de evaporación no es tan violenta como en el caso de existir únicamente  $\text{NO}_3\text{H}$  y, si bien, se hace algo más vigorosa, que cuando hay mayor cantidad de líquido, no se han observado en ningún caso, chispas ni explosiones.
- .-Cuando forzando la calefacción, se llevan a sequedad las soluciones, aparece un residuo de -- color amarillento y aspecto cristalino, no observándose tampoco, en estas condiciones, deflagración alguna.
- .-El residuo obtenido en el caso anterior no es - completamente soluble en la posterior adición - de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , incluso cuando se añaden algunas gotas de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ .

Los resultados obtenidos por medida de una serie de ataques, similar a la realizada en el caso del  $\text{NO}_3\text{H}$ , en las mismas condiciones experimentales y, comparados con una curva de calibrado, preparada por medidas sobre patrones de  $\text{Zn}$ , en la misma acidez sulfúrica, que los mineralizados, se reproducen en la Tabla VII.

TABLA VII

Datos de la recuperación de Zn añadido en mineralizaciones de CMC-Na por medio del reactivo de Fenton ( en medio  $\text{SO}_4\text{H}_2$  )

CMC-Na mineralizada ( g )	Zn añadido ( $\mu\text{g}$ )	volumen final ( ml )	Zn encontrado ( $\mu\text{g}$ )	Zn <sup>a</sup> ( $\mu\text{g}$ )	$\Delta$ %
0.0	65.6	50.0	65.7	-----	+0.05
1.0	65.6	50.0	65.0	63.5	-3.2
5.0	65.6	50.0	72.0	64.5	-1.7
10.0	65.6	50.0	79.5	64.5	-1.7
10.0 <sup>b</sup>	65.6	50.0	66.5	51.5	-21.5

a    datos obtenidos en forma análoga a los de la Tabla VI

b    esta muestra fue llevada deliberadamente a sequedad en las dos fases de evaporación con  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Estos datos muestran claramente que:

- .-No se producen pérdidas de Zn durante el ataque, independientemente de las cantidades de muestra mineralizadas.
- .-Sí se producen pérdidas, y éstas son considerables cuando los mineralizados llegan a sequedad, debido probablemente a la formación de compuestos insolubles, o bien, por oclusión del microelemento en éstos.

Parecía, pues, que según los datos obtenidos, la sustitución del  $\text{NO}_3\text{H}$  por  $\text{SO}_4\text{H}_2$  era factor suficiente para optimizar el proceso, siempre y cuando no se permitiera, lo que en medio  $\text{SO}_4\text{H}_2$  resulta sencillo de conseguir, que las muestras llegasen a sequedad. Sin embargo, las determinaciones posteriores pusieron de manifiesto la existencia de un nuevo problema, aunque, de menor entidad que los anteriores.

Los blancos, que resultaban algo superiores a los obtenidos cuando únicamente se hallaba presente el  $\text{NO}_3\text{H}$ , mostraron no ser todo lo reproducibles que hubiera sido de desear, variaciones éstas que, aunque de pequeño valor absoluto, lógicamente incidían de forma considerable en los errores relativos de las determinaciones.

No ocurría esto, sin embargo, en las determinaciones en las que la muestra orgánica estaba presente, en cuyo caso, los resultados aparecían suficientemente reproducibles.

Se pensó, en este punto, en realizar los blancos introduciendo alguna sustancia orgánica de características similares a las de la CMC-Na (papel de filtro, por ejemplo), exenta de Zn. Sin embargo el problema, para el que no se dispone de una justificación, se solucionó --- empíricamente, empleando en ataque mezcla de  $\text{NO}_3\text{H}$  y  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , en vez de uno cualquiera de los dos ácidos,

En estas condiciones el proceso de ataque y mineralización transcurre de forma análoga a lo descrito -- cuando únicamente existe en el medio  $\text{SO}_4\text{H}_2$  y, además, tanto los blancos, como los ataques con muestra, suministran resultados reproducibles y del mismo orden de magnitud a los que se obtiene utilizando  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , únicamente.

El proceso total de mineralización precisa, en estas condiciones, un tiempo no superior a 50 minutos.

En consecuencia, las determinaciones de Zn en las muestras de CMC-Na ( sección II.3.4.3. ) fueron efectuadas, en estas condiciones.

En experiencias posteriores y cuando por aplicación del método ( en estas condiciones descritas ) se procedió a la determinación de Pb en las mismas muestras ( sección II.3.5.3. ) surgieron problemas que abundaban en lo descrito anteriormente, por lo que a la reproducibilidad de los blancos se refiere.

El control de las posibles pérdidas de Pb durante los ataques se realizó, igualmente, por medio de espectrofotometría de absorción atómica, en las condiciones descritas en la sección II.3.5.3.c.

Se prepararon de esta manera, una serie de ataques con cantidades variables de muestra seca, e idénticas proporciones de reactivos a las que se añadía desde el primer momento, una cantidad fija de solución standard de Pb.

Los resultados obtenidos por medida de las disoluciones finales obtenidas se reproducen en la Tabla VIII.

De los datos ofrecidos en esta Tabla, puede deducirse que:

.-El método de mineralización por medio del reactivo Fenton es adecuado para la puesta en disolución y posterior determinación del contenido en plomo de este tipo de muestras, no producién



dose pérdidas en el contenido en plomo durante el proceso, independientemente de la cantidad de muestra atacada.

.-Tampoco son importantes las pérdidas cuando las soluciones llegan a sequedad, durante el proceso de evaporación.

Tal y como se dijo anteriormente, la reacción en estas condiciones no es, en ningún momento, violenta, ni peligrosa.

TABLA VIII

Datos de la recuperación de Pb añadido en mineralizaciones de CMC-Na por medio del reactivo Fenton ( en medio  $\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{NO}_3\text{H}$  )

CMC-Na mineralizada ( g )	Pb añadido ( $\mu\text{g}$ )	volumen final ( ml )	Pb encontrado ( $\mu\text{g}$ )	Pb <sup>a</sup> ( $\mu\text{g}$ )	$\Delta$ %
0.0	0.0	50.0	0.0 <sup>b</sup>	----	----
0.0	199.8	50.0	191.0	----	-4.4
1.0	199.8	50.0	200.5	200.1	+0.1
5.0	199.8	50.0	204.0	202.0	+1.1
10.0	199.8	50.0	200.5	196.5	-1.6
10.0 <sup>c</sup>	199.8	50.0	199.5	195.5	-2.1

a los valores reproducidos en esta columna han sido obtenidos restando del valor de la anterior el correspondiente al contenido de Pb de la muestra utilizada, que según experiencias anteriores ( datos de polarografía ) era de 0.4 ppm(535)

b por debajo del límite de detección de la técnica en las condiciones utilizadas.

c esta muestra fué llevada sequedad, tras la segunda adición de 10 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  36%.

III.1.3.3.- PROBLEMAS OBSERVADOS EN LAS DETERMINACIONES  
EN BLANCO.

Aunque, dado el excaso número de determinaciones puede resultar aventurado, un hecho salta a la vista en la Tabla VIII y es, que el mayor error, observado en la recuperación del plomo sea, precisamente, el correspondiente a la determinación en blanco ( -4,4 % ).

Otras determinaciones realizadas en la misma forma que las anteriores, confirmaron estos resultados, en cuanto a su valor absoluto, pero no así, en cuanto al signo, apareciendo desviaciones, tanto positivas como negativas con respecto al valor teórico.

Por otra parte, y cuando momentáneamente fue abandonado este problema y se realizaron las medidas en muestra seca por el método espectrofotométrico descrito en la parte Experimental de la presente memoria ( secciones II.3.5.2. y II.3.5.3.b. ), los resultados obtenidos volvieron a suscitar el problema en primer término.

Se observaba, en esta ocasión, que los resultados de los blancos aparecían francamente altos, o viceversa, los correspondientes a las muestra mucho más bajos de lo previsto. Cuando se procedía a la determinación de las soluciones en blanco con adiciones de Pb del orden de los 3 - 5  $\mu$ g, las recuperaciones obtenidas, resultaban del orden del 70% de la cantidad de Pb puesta originalmente.

Los datos de la Tabla VIII venían a confirmar que no existían pérdidas en presencia de la muestra de CMC, careciendo, en tal caso de significación los valores

de las determinaciones en blanco, que no producen señal por encima del límite de detección, en la escala del aparato. No ocurría lo mismo, lógicamente, cuando se aplicaba el método espectrofotométrico, en cuyo caso las cantidades abselutas de Pb, manejadas, eran muchísimo menores y los blancos arrojaban valores significativos y, en absoluto, des--preciables.

Un último elemento de juicio lo aportaban los valores de reversión, que venían obteniéndose para las muestras y blancos con adición, muy similares a lo previsto según la curva de calibrado trazada, y los resultados obtenidos en experiencias previas para las muestras ( sección ---III.2.5.2.1. )

Todo hacía pensar que eran los blancos los responsables de las fluctuaciones y problemas observados, problemas que no se producían, aparentemente, cuando en el --ataque estaba presente la muestra ( matriz de materia or--gánica mineralizada ).

El fenómeno no resulta fácil de explicar lógi--camente, al menos desde nuestro actual punto de vista y solamente es posible suponer que la ausencia de materia orgá--nica actúa en forma sinérgica y los mecanismos de la reac--ción de Fenton, no siguen el proceso teó--rico, discutido --en la sección I.5.2.5.1. y siguientes. Esta débil hipótesis fruto de la observación reiterada de los hechos que venían produciéndose, puede justificar en cierto modo la fluctua--ción de los resultados, pero, difícilmente, pueden justifi--carse los resultados altos, equivalentes a la aparición de Pb, donde lógicamente no debe existir ( blancos ).

Independientemente de lo extraño de los hechos descritos se planteó el realizar una serie de experiencias con miras a hallar una posible resolución práctica del pro--blema.

III.1.3.4.- NUEVAS MODIFICACIONES EN EL PROCEDIMIENTO  
DE ATAQUE.

Puesto que, aparentemente era la ausencia de materia orgánica el factor responsable de los problemas observados con los blancos, la adición a blancos y muestras de una pequeña cantidad de materia orgánica parecía ser -- la vía idónea para la solución de estos problemas citados.

Se plantearon en este punto, varias alternativas:

- .-Adición a los blancos de una pequeña cantidad - (0.5 gramos, p.e.) de la muestra a medir considerando , a efectos de cálculo, posteriormente la cantidad de muestra en cada determinación -- menos la cantidad puesta en el blanco.
- .-Adición a los blancos y ataques de muestra de una cierta cantidad ( 0.5 g, p.e. ) de celulosa pura ( celulosa CF 11 Whatman para cromatografía ) y efectuar los cálculos en la forma ordinaria.
- .-Adición a los blancos y ataques de muestra de una cierta cantidad de ácido ascórbico realizando los cálculos en la forma ordinaria.

De las tres opciones planteadas, la primera plantea el inconveniente de que los resultados de los ---- "pseudoblanco" resultarían variables, según la muestra -- considerada ( o incluso, dentro de una misma muestra pues como se dijo en el momento oportuno, éstas no son demasiado homogéneas ), aunque en principio, parecía el método -- más elemental y seguro de solventar el problema.

La segunda y tercera alternativas ofrecerían -- presumiblemente, resultados más reproducibles y menores -- valores de reversión ( blancos ), al ser posible disponer de ~~ambas~~ sustancias ( celulosa y ácido ascórbico ) en estado altamente puro y, particularmente con respecto al -- ácido ascórbico, ya que según los resultados de Yagi (292) esta sutancia actúa de forma catalítica sobre la  $H_2O_2$ , fa cilitando la degradación de materiales celulósicos y deri vados.

Parecía pues, esta tercera posibilidad, la más apropiada para los fines perseguidos, dado que la adición de ácido ascórbico supondría la presencia de una cierta -- cantidad de materia orgánica, durante el proceso a la vez que, en ataques de muestra, ejercería un efecto cooperativo con el Fe(II), como catalizador del proceso.

Se realizaron pues, una serie de medidas; primeramente sin adición de Pb, cuyos resultados han sido re flejados en la Tabla IX.

Los resultados cualitativos y observaciones -- con respecto al proceso de ataque, han sido los siguientes:

.-El ataque en presencia de celulosa pura es difíciloso ( hecho éste, que ~~está~~ de acuerdo -- con los resultados publicados por Sansoni y -- Kracke (290)), y el residuo después de la prime ra adición de 10 ml de  $H_2O_2$ , llega a carboni-- zarse al evaporar, lo que implica, la existencia de una apreciable cantidad de materia orgáni ca. Son necesarias, al menos, tres adiciones de 10 ml de  $H_2O_2$  36%, para conseguir la mineralización completa de 0.5 g de celulosa pura, -

por lo que el proceso se dilata de forma considerable.

- .-El ataque en presencia de ácido ascórbico es perfectamente seguro y, algo más rápido que en los demás casos ( presencia de CMC o blanco absoluto ) (\*)
- .-Cuando el ácido ascórbico está presente, la --reacción que se produce al añadir el Fe(II) se hace más viva y la producción de espuma es más abundante que en el resto de los casos. Estas espumas pueden, incluso, llegar a rebasar los bordes del vaso, lo cual puede ser fácilmente evitado, si las mezclas se retiran de la calefacción unos segundos antes de añadir el Fe(II) y se espera hasta que la ebullición de la mezcla haya cesado.
- .-El color final de las disoluciones exhibe una tonalidad notablemente más amarilla cuando --- existe CMC, celulosa o ácido ascórbico, que en el caso de los blancos absolutos (\*).

En la Tabla IX, puede observarse que los valores obtenidos para el blanco absoluto, son más altos que los --correspondientes al ataque en presencia de ácido ascórbico y del mismo orden que en los otros dos casos, lo que no resulta lógico dado que, tanto el ácido ascórbico como la celulosa y la CMC-IV, contienen algo de Pb. Este hecho, supone, por el contrario, una clara confirmación de los resultados y observaciones citadas en la sección anterior ( III.1. 3.3. ).

(\*) Se ha adoptado en esta discusión el concepto de blanco - absoluto para representar aquellas determinaciones en -- blanco en las que no había sido adicionada materia orgánica de ningún tipo.

TABLA IX

Datos de valores de reversión para distintos ensayos en blanco en mineralizaciones por el reactivo de Fenton y determinación de plomo ( $\lambda = 620 \text{ nm}$ ;  $l = 1.0 \text{ cm}$ ; referencia =  $\text{Cl}_4\text{C}$ ; ver sección II.3.5.3.b. )

Sustancia añadida	gramos de sustancia	valores de reversión (R)
----- <sup>a</sup>	-----	0.057
CMC-Na (IV)	0.5	0.079
Celulosa CF11	0.5	0.053
Ac.Ascórbico	0.2	0.035

<sup>a</sup> blanco absoluto (  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{SO}_4\text{H}_2 + \text{NO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O} + \text{Fe(II)}$  )

El siguiente paso, sería la comprobación de la recuperación del Pb en estos ataques y, concretamente, en aquellos con adición de celulosa y ácido ascórbico, que eran los que habían arrojado valores más bajos de reversión.

Los resultados de las determinaciones efectuadas en este sentido, han sido reflejados en la Tabla X.

Los datos de esta Tabla X, muestran claramente que, tanto en presencia de celulosa como de ácido ascórbico la recuperación del plomo añadido es cuantitativa, lo que

TABLA X

Datos de la recuperación del Pb añadido en mineralizaciones Fenton, con celulosa y ácido ascórbico, por el método de reversión de -- Irving y Butler (  $\lambda = 620 \text{ nm}$  ;  $l = 1.0 \text{ cm}$  ; - referencia =  $\text{Cl}_4\text{C}$ ; sección II.3.5.3.b. )

Sustancia añadida	gramos de sustancia	Pb añadido ( $\mu\text{g}$ )	Valor de reversión (R) <sup>a</sup>	Pb hallado ( $\mu\text{g}$ )
----	----	2.99	0.132	3.38
Celulosa CF11	0.5	2.99	0.104	2.99
Ac.Ascórbico	0.2	2.99	0.100	2.90
"	0.2	2.99	0.106	3.02
"	0.2	2.99	0.098	2.84

a Los valores correspondientes a los blancos (Tabla X ) han sido restados.

no ocurre en ausencia de materia orgánica, en cuyo caso, los valores muestran una fuerte fluctuación.

En principio, pues, cualquiera de las dos opciones, es válida, para solucionar los problemas descritos. Se ha elegido, sin embargo, la última ( utilización del ácido - ascórbico ), dadas sus ventajas en cuanto a rapidez y menor consumo de reactivos.



El método adoptado en determinaciones posteriores ( Pb, Cd, Hg ) implica la adición a la mezcla de ataque de 0.2 g de ácido ascórbico y corresponde a la descripción efectuada en la sección II.2.1.c.

Los resultados obtenidos por aplicación de estos tres métodos de ataque y mineralización, seguida de los diversos métodos de determinación ensayados, serán expuestos en las correspondientes secciones de este capítulo III, pero se puede resumir sobre este punto y en líneas generales que:

- .-Los tres métodos de ataque son de fácil realización, no requiriendo personal especializado.
- .-Excepto el método del frasco que precisa de instrumental específico, el resto no necesita de más material que vasos de precipitados, vidrios de reloj y una placa calefactora.
- .-Los métodos del frasco y del reactivo Fenton son francamente, de rápida conclusión, aventajando en este sentido netamente a la mayoría de los descritos en la sección I.5 y concretamente a la segunda de las alternativas estudiada ( mezcla sulfonitricoperclórica ).

Estas razones los hacen perfectamente utilizables con fines de determinación de trazas metálicas en materiales como la Carboximetilcelulosa o similares, no presentando limitaciones, ni exigiendo métodos instrumentales de determinación costosos o complicados. ( La técnica del frasco presenta limitaciones en cuanto a la cantidad de muestra mineralizable en una sola operación, que serán discutidas en las secciones correspondientes, posteriores ).

III.2. PUESTA A PUNTO DE LOS METODOS DE  
DETERMINACION INDIVIDUAL DE LOS  
ELEMENTOS.



En las siguientes secciones se procederá a la --  
exposición de los resultados ( y su discusión ), obtenidos  
por aplicación de los diferentes métodos descritos ( sección  
II.3., y siguientes ) para la determinación de los elementos  
considerados ( S, As, Hg, Zn, Pb, Cd ).

Esta exposición no sigue un orden cronológico -  
de realización de experiencias, sino que en ocasiones la de-  
terminación de un elemento ha sido acometida por un cierto  
método cuando, anteriormente lo había sido por otros, partien-  
do de diferentes mineralizados y de diferentes muestras, --  
tal y como se ha dicho en la sección II.1.4.

Esto ha traído como consecuencia que, las expe--  
riencias realizadas durante el lapso de tiempo transcurrido,  
entre ambos procesos ( que, sin embargo, perseguían idénticos  
fines ), fueran aprovechadas y utilizadas de forma positiva,  
al reincidir sobre algunos de los problemas considerados. No  
ha parecido, sin embargo, adecuado el realizar un desarrollo  
cronológico, que si bien en algunos aspectos, podría ofrecer  
una visión coherente del proceso total que a lo largo de las  
investigaciones se ha seguido, haría con seguridad, perder la  
lógica perspectiva de unidad, que es requerida para un trabaj  
o de este tipo.

Las experiencias, pues, han sido agrupadas por --  
elementos, independientemente de en qué momento fueron realiz  
adas y, por tanto, cual era la situación general correspon-  
diente a ese momento determinado y con respecto a un determin  
ado problema concreto.

### III.2.1.- DETERMINACION DE AZUFRE.

La determinación de azufre en muestras de CMC-Na se llevó a cabo partiendo de muestras mineralizadas mediante el frasco de oxígeno, en las condiciones descritas en la sección II.3.1.1., y por valoración con solución titulada de Ba(II), del sulfato producido por la absorción de los gases de combustión en la solución absorbente de peróxido de hidrógeno. Esta valoración fue ensayada por dos vías diferentes, esto es, utilizando dos indicadores distintos, el Arsenazo III y el Sulfonazo III, de los que únicamente el segundo proporcionó resultados satisfactorios, resultados que son expuestos a continuación.

#### III.2.1.1.- UTILIZACION DEL ARSENAZO III COMO INDICADOR.

Las soluciones procedentes de ataque, fueron -- analizadas según el procedimiento descrito en la sección -- II.3.1.3.a.

En estas condiciones la única interferencia existente la suponen los fosfatos ( teóricamente ), en cuya presencia, aparecen resultados altos.

Las determinaciones efectuadas en blancos arrojaron resultados despreciables; sin embargo, los resultados obtenidos en la puesta a punto del método por combustión de cantidades exactas de azufre elemental, patrón ( 99.999 % ) no arrojaron resultados satisfactorios ya que el viraje del indicador resulta extraordinariamente lento y aunque, contrastado y perfectamente apreciable no es, en absoluto, estable.

Se observó que, desde el momento de la adición de la primera gota de disolución valorante se produce un viraje del indicador del rojo a color azul, que con el --- tiempo revierte el color original. Este fenómeno trae como consecuencia la necesidad de esperar varios minutos, entre cada adición de valorante, y comprobar cada vez, la ausencia o no, de reversibilidad del viraje obtenido, operación evidentemente tediosa y sujeta a errores.

Las experiencias efectuadas en el sentido de mejorar la cinética del viraje por medio de variaciones en la temperatura de la disolución no aportaron mejora alguna al método.

Tras estas experiencias el método se abandonó como insatisfactorio sin llegar a efectuar medidas en las muestras de CMC-Na, de que se disponía en ese momento.

#### III.2.1.2.- UTILIZACION DEL SULFONAZO III COMO INDICADOR.

Se procedió a continuación a la puesta a punto del método que, propuesto por Budesinsky (408), utiliza el Sulfonazo III como indicador y que ha sido descrito en la sección II.3.1.3.b.

##### III.2.1.2.1.- PUFSTA A PUNTO DEL METODO.

Para la puesta a punto del método se utilizó - azufre elemental patrón ( 99.999 % de pureza ), como en el caso anterior, que era pesado exactamente y sometido al proceso de combustión y determinación en las condiciones descritas.

Los resultados obtenidos en estas experiencias son los reflejados en la Tabla XI, en la que se ofrecen -- los errores calculados para una serie de siete determinaciones.

TABLA      XI

Puesta a punto del método de combustión y determinación de azufre por valoración con Ba(II) y sulfonazo III como indicador ( sustancia -- patron, azufre 99.999 % )

Azufre quemado ( mg )	mg $\text{SO}_4^{-2}$		% error	Obser vaciones
	teóricos	hallados		
10.28	30.868	28.514	- 7.6	a
6.58	19.700	19.092	- 3.0	
10.61	31.766	30.004	- 5.3	a
4.64	13.892	13.325	- 3.5	
6.45	19.311	18.437	- 4.0	
3.68	11.017	10.437	- 5.4	a
6.67	19.939	19.753	- 0.9	

<sup>a</sup> mayor concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en la disolución absorbente.

Según estos resultados, vemos que el intervalo de error encontrado es del 3-5 %, -siempre por defecto-, - errores aceptables y comparables con lo ofrecido por la bibliografía (163), para la determinación de pequeñas canti-

dades de azufre, aunque según Budesinsky (408), el error de la determinación es del orden del 1 %. No obstante los resultados parecieron satisfactorios para microanálisis.

En la Tabla XI puede observarse que en algunos casos los errores calculados son mayores al resto ( datos marcados como <sup>a</sup> ). Estos resultados corresponden a determinaciones en las que, y dado que normalmente venían obteniéndose resultados por defecto, se procedió a aumentar la concentración de  $H_2O_2$ , en la solución absorbente, por si esos resultados eran debidos a una incompleta oxidación de los gases de combustión.

Los resultados obtenidos en estas experiencias ( como se vé en la Tabla XI ), fueron todavía inferiores a los obtenidos con las cantidades normales, no mejorando, tampoco, los resultados cuando esta concentración era establecida por debajo de lo normal ( condiciones óptimas - dadas en la sección II.3.1.1. ). Se concluyó, por tanto, que la oxidación en las condiciones aceptadas como óptimas era completa y que añadir una mayor cantidad de perhydrol, producía resultados inferiores, quizás por producción de pequeñas cantidades de persulfato, tal y como advertía la bibliografía al respecto (163).

Con respecto al método de valoración, propiamente dicho, es de destacar que, según los datos de la bibliografía (408), el pH de la disolución no altera el viraje del indicador.

En nuestro caso se observó que no era necesario regular en una determinada región de pH el sistema, pero el color que el indicador toma al adicionarlo simplemente a -- la disolución 1:1, agua:acetona, resulta violáceo, en vez -- de rojo , tal y como se afirma en el trabajo de referencia



(408). Este color, sin embargo se hace francamente rojo - por adición de unas gotas de ácido perclórico concentrado, de tal manera que, el viraje en el punto final de la valora ción, que antes era agúdo pero poco visible, se hace ahora muy nítido, pudiendo observarse perfectamente, el mismo, por adición de la primera gota en exceso.

Sobre este punto se hicieron varias pruebas, concluyendo que la cantidad más idónea para la valoración era de unos 0.5 ml de ácido perclórico, observándose, --- también, que el margen de acidez óptimo es francamente -- amplio, de tal manera que el adoptar, precisamente, esta cantidad persigue, mejorando el viraje del indicador, no acidificar excesivamente el medio, lo que podría destruir el complejo del indicador con el bario.

Se procedió, posteriormente, a comprobar que el punto final suministrado por el viraje del indicador era el correcto, para lo cual se procedió a efectuar valoracio nes de cantidades exactas de ión sulfato paralelamente, - por medio del método de valoración descrito y, por medio - de valoración conductimétrica, tanto en medio acuoso como hidroalcohólico (536). Los resultados obtenidos en estas experiencias fueron, enteramente concordantes, lo que confirmaba la satisfactoriedad del Sulfonazo III, como indica dor en este tipo de microvaloración.

Finalmente, fueron realizadas experiencias en el sentido de establecer los reactivos que habrían de ser utilizados. Se probó a sustituir la acetona por alcohol -- isopropílico, pero los virajes no resultaron satisfactorios. Se comprobó, asimismo, que los resultados eran prácticamen- te idénticos al utilizar reactivos de importación y de alta calidad que por utilización de reactivos ( p.a. ) de fabricación nacional, mucho menos costosos. No obstante, en

las determinaciones que serán especificadas en la siguiente sección, la utilización de reactivos de importación fue mantenida.

#### III.2.1.2.2.- DETERMINACIONES EN CMC-Na.

La CMC-Na, plantea problemas intrínsecos para su aplicación al método del frasco de oxígeno. En las secciones correspondientes se habló de su baja densidad y su gran volumen. Este problema se hace aún más grave, cuando se trata de determinar pequeñas cantidades de elementos, por lo que resulta necesario partir de las mayores cantidades posibles de muestra.

Debido a este gran volumen específico de las muestras, no resultó posible introducir una cantidad mayor de 80 mg de muestra en las cápsulas de gelatina que se utilizaban para la pesada y combustión de las muestras.

Para tratar de solventar estos problemas se recurrió a quemar simultáneamente dos cápsulas, llenas de muestra, lo que permitía agotar las posibilidades del método, para el matraz de mayor volumen de que se disponía, - ( 1000 ml ), quemando en cada operación unos 150 mg de muestra, con lo que la combustión sigue siendo completa y, el proceso, seguro para el operador.

Esta operación, sin embargo, debe ser efectuada con sumo cuidado, pues el tamaño del papel de filtro utilizado, está calculado para albergar, ampliamente, una cápsula, pero no así, dos cápsulas, por lo que existe la posibi

lidad de pérdidas de material en la manipulación, si ésta no se efectúa con precaución.

Una vez adoptado este modo de operación y, dado que las cantidades de muestra así manejadas no garantizaban totalmente la obtención de buenos resultados, se optó por efectuar dos combustiones sucesivas, utilizando en las dos, la misma disolución absorbente, para poder así -comprobar si los resultados que se estaban obteniendo, aparecían duplicados al hacer las nuevas medidas.

El método considerado, consiste en efectuar -una primera combustión de la muestra y, una vez que los -gases producidos en la combustión han sido absorbidos por la disolución, el frasco se destapa y, después de secar la malla de platino a la llama de un mechero, se coloca en ella una nueva muestra, que se quema en el mismo matraz,-tras haber pasado una corriente rápida de oxígeno, valo--rándose, posteriormente, tal y como ha sido descrito anteriormente.

Esta forma de proceder, si bien implica la --introducción de algunos errores acumulativos, puede dar una idea muy exacta del contenido en azufre real de las -muestras, ya que los resultados así obtenidos, deben re--sultar dobles, aproximadamente, a los obtenidos en condiciones normales, si éstos eran correctos.

Los resultados obtenidos mediante estas experiencias, efectivamente, confirmaron la validez de las medidas anteriores y los resultados fueron aceptados como satisfactorios. Estos resultados han sido reflejados en la -Tabla XII.

TABLA XII

Determinaciones de azufre en muestras de CMC - Na.

Muestra	Número de determinaciones	muestra <sup>a</sup> ( mg )	S hallado ( $\bar{X}$ ) ( ppm )	Desviación típica ( ppm )
I	4	128.99; 132.28 148.32; 301.24	20	1.3
II	4	132.28; 157.40 139.39; 314.12	15	4.0
III	4	156.66; 153.32 161.20; 301.24	17	3.0

<sup>a</sup> miligramos de muestra en cada combustión. Los expresados en último lugar, en cada caso, fueron efectuados mediante dos combustiones sucesivas.

Los datos de la Tabla XII, corresponden a determinaciones efectuadas frente a un blanco paralelo simultá--neo, que en los datos reproducidos aparece ya restado. La -razón de esta forma de proceder reside en que, debido a la baja concentración de los reactivos manejados (  $(\text{ClO}_4)_2\text{Ba} - 10^{-4} \text{ M}$  ), los blancos no son demasiado reproducibles y los virajes resultan algo mas graduales que cuando la concentración es mayor, por lo que conviene, para evitar errores, --comparar cada valoración con otra en blanco realizada simultáneamente, con lo que los virajes son tomados de forma ---comparativa y son, por tanto, más exactos.

A la vista de los resultados expresados en la Tabla XII, se puede afirmar, pues, que las muestras de las que se disponía en este momento ( CMC- I, II y III ), ---muestran un contenido en azufre, comprendido entre : 15 - 20 ppm.

### III.2.2.- DETERMINACION DE ARSENICO.

La determinación del arsénico presente en las muestras consideradas fue atacada por diversos métodos, - de los que solamente uno de ellos suministró resultados - satisfactorios.

Primeramente, se partió de muestras mineralizadas mediante la técnica del frasco de oxígeno, aplicando - a los mineralizados un método de valoración yodimétrica -- del As(III) y el método colorimétrico de Vasak y Sedivec. Ante los resultados obtenidos en estas experiencias y descartado totalmente el primero de los métodos citados, se - procedió a la aplicación del segundo a mineralizados procedentes de ataques por medio de la mezcla sulfonitricoper--clórica, experiencias que no suministraron mejores resultados que las anteriores.

A este mismo tipo de mineralizados les fué aplicado el método de determinación espectrofotométrica del - azul de molibdeno, con el que sí fueron obtenidos resultados satisfactorios, resultados que no pudieron ser confirmados al intentar comprobarlos, en estos mismos mineralizados por medio del método cinético de Tarumoto y Freiser.

Todos estos resultados se exponen y discuten - a continuación independientemente.

### III.2.2.1.- DETERMINACION POR EL METODO YODIMETRICO.

Las soluciones procedentes de mineralización - por la técnica del frasco de oxígeno ( sección II.3.2.1.a.) fueron sometidas al proceso de valoración descrito en la sección II.3.2.3.a.

En las condiciones de trabajo los iones que -- teóricamente interfieren son aquellos que, en medio ácido, son estables y, reductores en medio alcalino, tales como Fe(II), V(IV), W(VI), Cu(II), etc.

La adición del exceso de bicarbonato a la solución ácida y el consiguiente desprendimiento de anhídrido - carbónico asegura la completa eliminación del oxígeno di--suelto en la solución absorbente.

Sin embargo, a pesar de estas precauciones, y de que las sustancias interferentes, anteriormente citadas, no se hallan presentes en la sustancia patrón utilizada -- ( ácido o-arsanílico B.D.H., con un contenido en As del -- 34.51 % ), los resultados obtenidos fueron excesivamente - altos.

Por otra parte los ensayos en blanco arrojaron gastos considerables de solución de yodo 0.01 N y, en algu nos casos desproporcionadamente altos, teniendo en conside ración los materiales utilizados ( papel Whatman y cápsulas de gelatina A.H.Thomas ).

Realizando un análisis cualitativo de las solu ciones procedentes de combustión de la sustancia patrón y las de los ensayos en blanco, se comprobó la existencia de

nitratos y nitritos ( reacciones positivas a la brucina y reactivo de Griess ) (537), lo que confirma los resultados de Soep y Demoens (410), comentados anteriormente.

En este punto se plantearon varias alternativas como eran: el tratamiento de las soluciones procedentes de la absorción de gases con ácido sulfámico en medio alcalino para eliminar los nitritos, o bien, pasar la disolución --- absorbente, tras la combustión, por una columna rellena de granalla de aluminio ( exento de As ), para reducir ambas - especies a  $\text{NH}_3$  que, posteriormente se eliminaría por ebullición, etc.

Aunque cualquiera de las posibilidades planteadas suponía una considerable complicación del método que ya de por sí, no era presumible resultase de mucha utilidad -- para la determinación de trazas del elemento, pero que si - podía aportar datos de interes sobre el funcionamiento del procedimiento de mineralización del frasco para muestras -- conteniendo arsénico, se procedió a tratar de determinar - la extensión en la que las especies nitrogenadas se produ-- cían, para lo cual se utilizó el método de valoración de nitratos y nitritos mediante su reducción con aleación --- Devarda, según el procedimiento standard (538), pero los - resultados obtenidos para las determinaciones en blanco -- aparecieron, totalmente irreproducibles, y muy altos.

Probablemente estos resultados son debidos a - la formación de óxidos de nitrógeno en la combustión, en - virtud de algún mecanismo catalítico de características po-- co reproducibles. Se observó que al pasar oxígeno durante un mayor tiempo, antes de la combustión, los resultados -- disminuían , lo que parece confirmar que la formación de nitratos y nitritos se produce a partir del aire del inte-- rior del matraz, durante la combustión. En cualquier caso



la baja reproducibilidad de los resultados y lo complicado del método junto con sus pobres perspectivas, desaconsejaron seguir con estas experiencias.

#### III.2.2.2.- DETERMINACION POR EL METODO DE VASAK Y SEDIVEC.

##### III.2.2.2.1.- MINERALIZACION DE LAS MUESTRAS POR MEDIO DE LA TECNICA DEL FRASCO DE OXIGENO.

El procedimiento para la realización de estas experiencias fue el descrito en la sección II.3.2.3.b.. - Las primeras experiencias realizadas en este sentido fueron efectuadas según las especificaciones de una parte de la bibliografía (416), en el sentido de permitir que las soluciones se mantuvieran 30 minutos en reposo tras la adición del IK y el reductor (  $\text{Cl}_2\text{Zn}$ , en nuestro caso ).

Se observó que, a pesar de que la concentración de ácido no era demasiado elevada ( 4 - 5 N ), la producción de yodo es apreciable, observándose en varias de las primeras experiencias, que el desprendimiento de arsenamina y, por consiguiente, la aparición de la primera tonalidad marrón-rojiza en la solución de dietilditiocarbamato de plata no se produce hasta que el color del yodo no ha desaparecido totalmente, lo cual requiere emplear una apreciable cantidad de zinc metálico, incrementándose además el tiempo invertido en la operación completa.

Este proceso resulta aún **más** acusado, no cuando se trata de la solución patrón de As(III) utilizada para la construcción de la curva de trabajo ( en cuyo caso - la tonalidad amarilla de la disolución desaparece al cabo de algunos minutos ), sino al aplicarlo a la disolución -- procedente de la combustión de la muestra, en cuyo caso el color amarillo es muy intenso y son necesarias grandes cantidades de  $\text{Cl}_2\text{Zn}$  al 15 %, así como de zinc metálico, para eliminar el yodo y conseguir que el proceso de reducción y desprendimiento de la arsenamina comience.

Se ha observado también, que este desprendimiento no es total, una vez decolorada la disolución y, además, puesto que la concentración de ácido sulfúrico va disminuyendo, una nueva adición de zinc metálico, produce un ataque muy lento, obligando, en un determinado momento, a destapar el matraz, con lo que pueden producirse serios errores y pérdidas.

Contrariamente a lo recomendado por la IUPAC - (416), cuyo procedimiento estaba siendo seguido, ante los problemas citados, Kopp (414) recomienda efectuar toda la operación seguida, sin tiempo de reposo para la mezcla.

Esta segunda alternativa, evita la formación - de yodo y, por tanto, el desprendimiento de la arsenamina es casi inmediato, de tal manera que los resultados, aparte del factor tiempo, y la cantidad necesaria de zinc metálico, son mucho más cuantitativos.

Las siguientes experiencias fueron, pues, realizadas según esta última alternativa, que corresponde al - método descrito en la sección II.3.2.3.b.

### III.2.2.2.1.1.- ESPECTROS DE LA SOLUCION ABSORBENTE

#### Y DEL COMPLEJO.

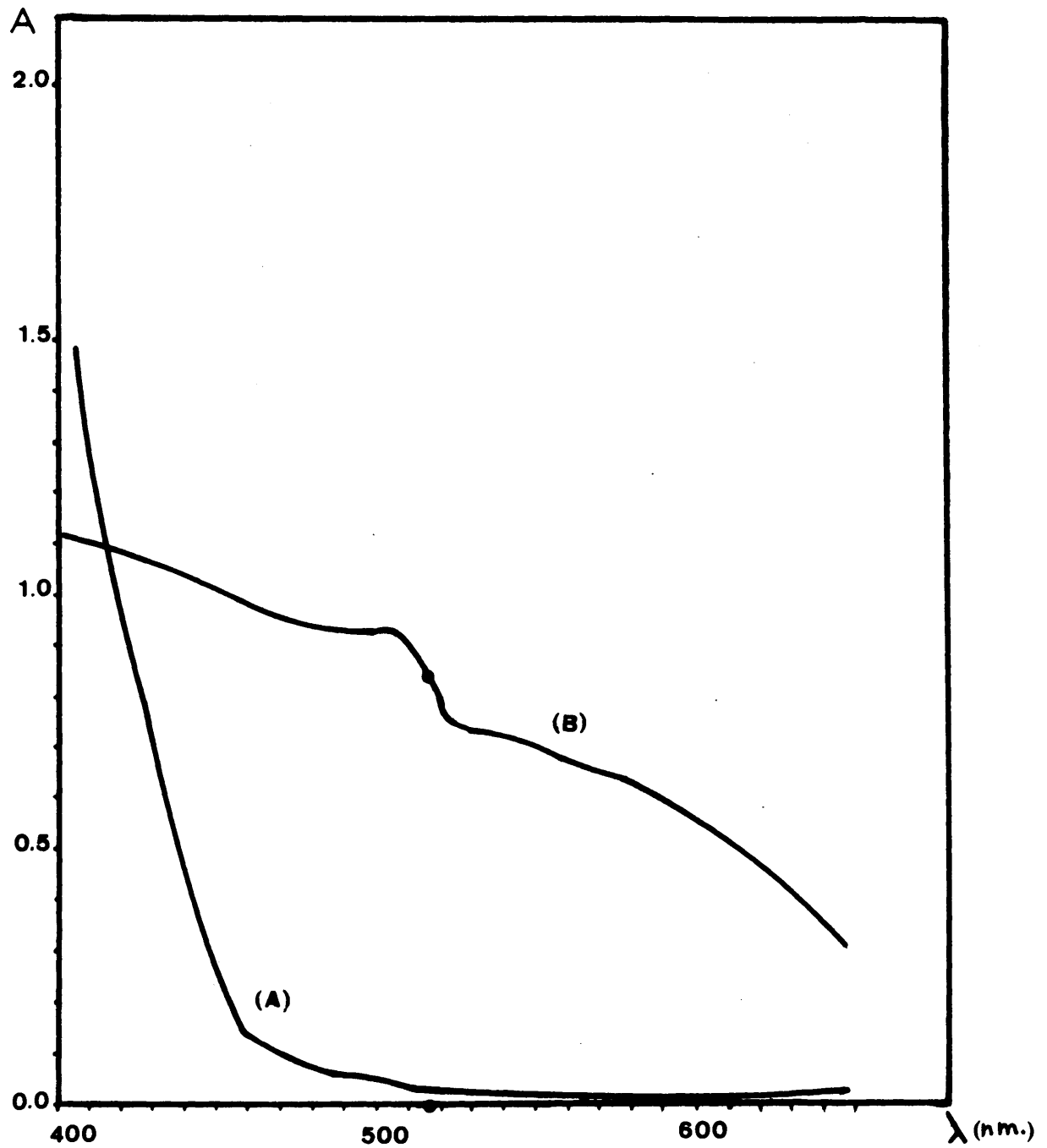
En la Figura 20 se ofrecen los espectros en la región 400-650 nm de la disolución absorbente de dietilditiocarbamato de plata-etanolamina en cloroformo, así como de la solución resultante de la absorción de la arsenamina, por esta disolución (  $(DDTC)_3As + Ag$  ), ambos trazados frente a cloroformo, como referencia.

Para longitudes de onda inferiores a 400 nm, - la absorbancia de la solución complejante es superior a 2, habiéndose seleccionado como zona óptima de medida para -- las diferentes experiencias realizadas, la longitud de onda de 510 nm, en la que el complejo presenta un pequeño -- máximo, siendo despreciable casi, la absorbancia de la solución de dietilditiocarbamato de plata.

### III.2.2.2.1.2.- ESTUDIO CINETICO DE LA REACCION.

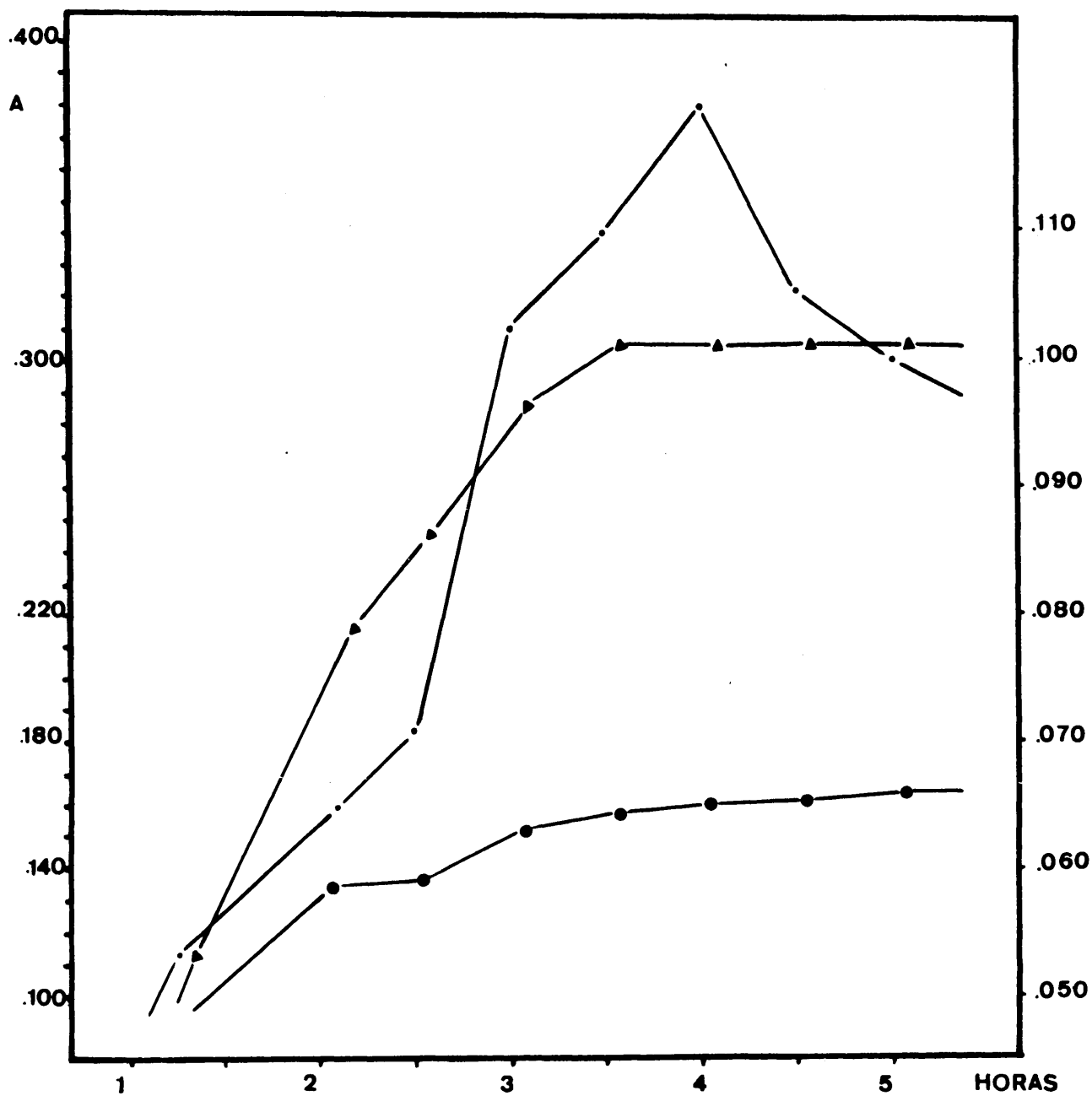
A fin de seleccionar las condiciones óptimas de trabajo y tras la observación de que, una vez transcurrido el tiempo descrito por la bibliografía ( 414,417) -- ( 30 - 90 minutos ), y, al situar nueva solución absorbente en el dispositivo ( Figura 17 ), ésta tomaba color pardo-rojizo ( lo que probaba que el desprendimiento de la arsenamina no había sido completo ), se realizó un estudio cinético, para distintas concentraciones de arsénico ( determinaciones por duplicado ) en la disolución, cuyos resultados pueden apreciarse en la Figura 21.

FIGURA 20



(A) SOLUCION ABSORBENTE

(B) COMPLEJO



(e) 0.1 ML DE SOLUCION PATRON A<sub>s</sub> (III) 0.01 N

(A) 0.3 " " "

(•) 0.7 " " "

ESTUDIO CINETICO DE LA REACCION

Se vé en esta Figura ( 21 ) que, trabajando con cantidades pequeñas o intermedias de arsénico se llega a una zona de estabilidad en las lecturas fotométricas, alrededor de las tres horas y quince minutos, a partir de las que el color resulta estable por un amplio espacio de tiempo.

Por el contrario, cuando se trabaja en los límites de validez del método, la curva de la cinética no alcanza el plató observado en los casos anteriores, sino que alcanza su máximo a las cuatro horas, disminuyendo seguidamente, de manera continua, debido a que la dispersión coloidal de plata comienza a flocular y a depositarse en las paredes del contenedor, formando superficies especulares, lo que hace disminuir la concentración de plata y, por tanto, la absorbancia.

En base a estas experiencias las determinaciones posteriores se realizaron midiendo la absorbancia al cabo de 3 horas 30 minutos, excepto en las soluciones más concentradas en las que se utilizó la zona del máximo para la medida, dado que, como se verá, los valores obtenidos se ajustaban a la recta de trabajo.

#### III.2.2.2.1.3.- TRAZADO DE LA GRAFICA DE CALIBRADO.

La gráfica de calibrado para el método de ---- Vasak y Sedivec, se obtuvo por medida de la absorbancia de soluciones procedentes de la absorción de la arsenamina producida en las condiciones descritas ( sección II.3.2.3. b. ) partiendo de cantidades exactamente medidas de solu--

ción standard de As(III) ( 0.369 mg/ml )

Las medidas fueron realizadas al menos por duplicado, aceptándose los valores medios de las diferentes determinaciones, para la construcción de la curva, representada en la Figura 22.

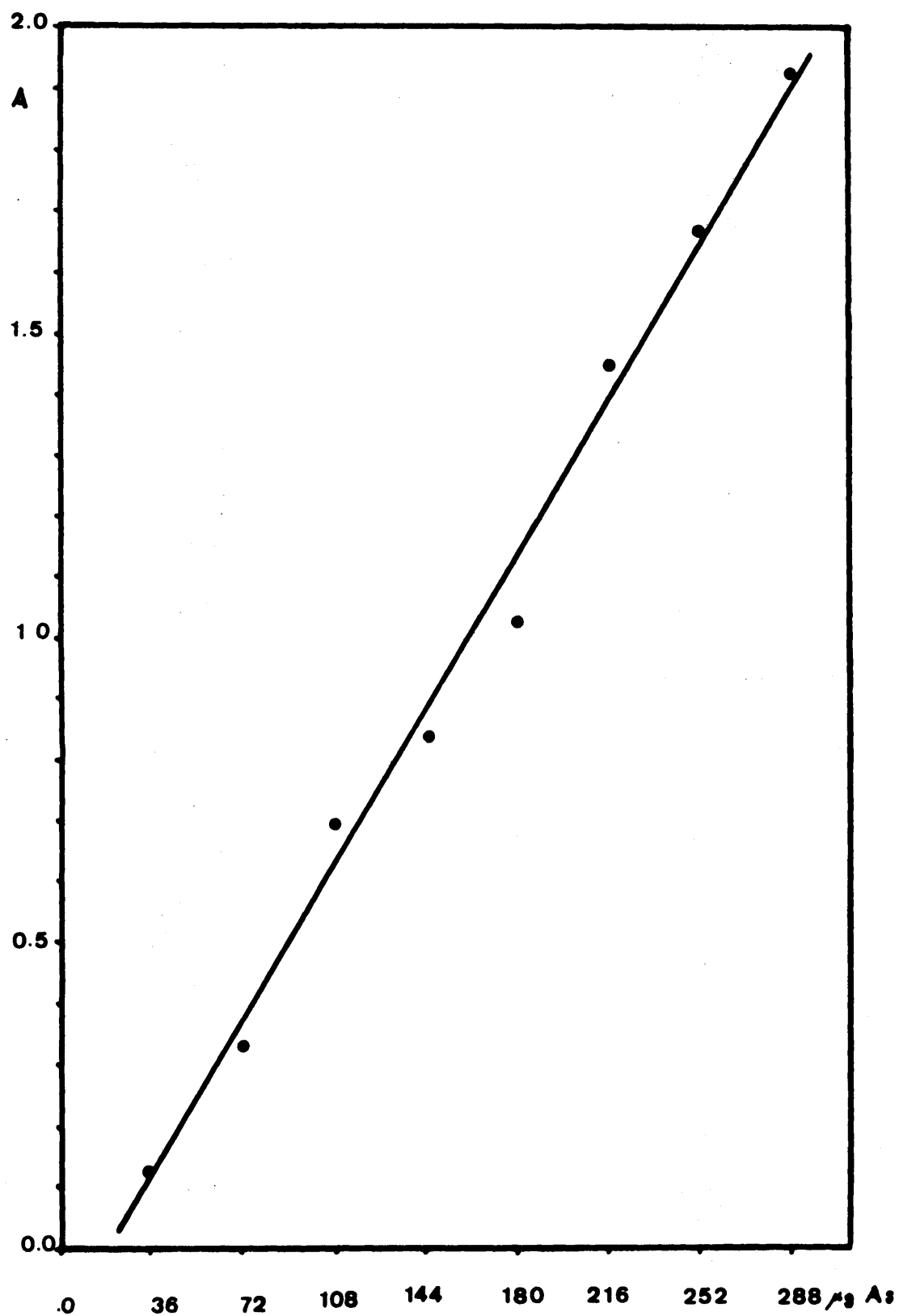
Los datos numéricos de estas experiencias se reproducen en la Tabla XIII.

TABLA XIII

Trazado de la curva de calibrado para la determinación de arsénico por el método espectrofotométrico de Vasak y Sedivec ( $\lambda = 510$  nm; vol.final = 10 ml; tiempo = 3 h 30 min;  $l = 1.0$  cm )

número de determinaciones	ml sol.0.01N As(III)	As(III) ( $\mu$ g )	Absorbancia media <sup>a</sup>
2	0.1	36.9	0.123
2	0.2	73.8	0.329
2	0.3	110.7	0.700
2	0.4	147.6	0.835
2	0.5	184.5	1.025
2	0.6	221.4	1.450
2	0.7	258.3	1.678
2	0.8	295.2	1.920

<sup>a</sup> los valores correspondientes a las determinaciones en blanco han sido restados.



Curva de trabajo para la determinación de  
As por el método de Vasak y Sedivec



Un hecho curioso que se observa en la gráfica de la Figura 22, son los valores extraordinariamente altos de absorbancia obtenidos para los últimos puntos de la curva, que, sin embargo, aparecen perfectamente ajustados a la recta de calibrado trazada ( y que fué ajustada por mínimos cuadrados, arrojando una desviación standard de --- 0.0569 ).

#### III.2.2.2.1.4.- PUESTA A PUNTO DEL METODO DE COMBUSTION.

Una vez obtenida la curva de calibrado se trataba de estimar la aplicabilidad del método de mineralización del frasco, que se venía utilizando. El control, en este sentido, fué realizado por combustión de cantidades exactas de ácido 0-arsanílico patrón, conteniendo un 34.51 por ciento de arsénico.

En principio, con objeto de trabajar dentro de los límites de la recta de calibrado, y con preferencia en su zona central ( a fin de evitar operar con valores muy elevados de absorbancia, o con problemas de floculación de la plata coloidal ), se comenzó pesando pequeñas cantidades de la sustancia patrón, pero la dispersión obtenida en los resultados pareció excesiva, por lo que se decidió someter a combustión cantidades mayores de sustancia y la disolución procedente de la absorción de los gases era --- llevada posteriormente, a un volumen constante con agua -- destilada ( 100 ml ), solución ésta de la que se tomaban -- en cada caso, dos fracciones ( o más ), con el objeto de obtener resultados en dos puntos de la recta de calibrado, tomándose como definitivo el valor medio de ambas determinaciones, en cada ocasión ( determinaciones que en la Tabla

XIV corresponden a las observaciones <sup>c</sup> ), en cuyo caso - los resultados son mucho más reproducibles y la variación es mucho menor.

TABLA XIV

Determinaciones de arsénico en ácido orto-  
arsanílico por el método de Vasak y Sedivec  
( muestras mineralizadas mediante la técnica  
del frasco de oxígeno )

ácido o- arsanílico ( mg )	µg de As		% de As Observa hallado ciones.
	teóricos	hallados	
0.80	276	262	32.8
0.60	207	162	27.0 a
0.70	241	195	27.9
0.20	69	51	25.2 a
0.80	276	263	32.9 b
0.70	241	252	36.0 b
0.20	69	80	40.3 b
8.00	2770	2640	32.9 c
24.10	8320	7920	32.8 c
32.30	11150	10650	32.4 c

a combustión incompleta dejando abundantes residuos carbonosos en el soporte de vidrio.

b la luz del sol incidía directamente sobre el aparato.

c se tomaron fracciones de la solución original.

La razón de esta falta de reproducibilidad --- cuando se trabaja con cantidades muy pequeñas reside en -- que, como se ha dicho ( sección III.1.1.) la combustión -- con soportes de vidrio o sílice, nunca es tan satisfactoria como en el caso de utilizar soportes de platino y, lógicamente los errores debidos a combustión incompleta son difícilmente reproducibles y no fácilmente estimables. El problema se hace más significativo si a ésto se suman los errores de pesada para muy pequeñas cantidades, con lo que los errores totales son excesivos ( primeras determinaciones en la Tabla XIV ).

Estos errores se eliminan en la segunda alternativa; el de pesada se hace prácticamente despreciable - al utilizar cantidades del orden de 0.01 g y, los errores de combustión también, ya que al ser mayor la cantidad de muestra, el error relativo por combustión incompleta, se reduce de forma proporcional.

Los resultados discutidos han sido todos reunidos en la Tabla XIV. El valor medio de las últimas determinaciones ( marcadas como <sup>c</sup> ) resulta 32.7 % de As ( valor teórico 34.51 % ).

Es necesario destacar que se observó que, si - la luz incidía directamente sobre las soluciones, los valores de absorbancia obtenidos resultaban más altos, pero -- las soluciones eran menos estables, floculando la plata - más rápidamente, lo que resulta lógico, por reducción fotoquímica. Este factor ha de ser tenido en cuenta, dado que el proceso de absorción es muy prolongado ( más de tres horas ); resulta así necesario evitar que la luz incida directamente sobre las soluciones clorofórmicas.

#### III.2.2.2.1.5.- DETERMINACIONES EN CMC-Na.

Las determinaciones efectuadas sobre disoluciones procedentes de la combustión de una cápsula llena de muestra ( 80 - 90 mg de muestra ), no arrojaron resultados superiores a los de las determinaciones en blanco, por lo que se optó por seguir un procedimiento similar al correspondiente utilizado en el caso del azufre ( sección III.2.-1.2.2. ), realizando dos combustiones consecutivas de dos cápsulas cada una, manejando así, cantidades de muestra del orden de los 300 mg, a pesar de lo cual, los resultados -- tampoco fueron superiores a los correspondientes a los blancos.

Los resultados de estas experiencias han sido resumidos en la Tabla XV y, de ellos puede apreciarse claramente que estos valores no suponen sino un límite superior para la concentración de arsénico en las muestras, situado en el orden de 50 ppm, cantidad evidentemente muy superior a la que es de esperar en este tipo de muestras.

Estos resultados eran, por otra parte, lógicos, ya que la sensibilidad del método no es demasiado satisfactoria, lo que sumado a las pequeñas cantidades muestra mineralizables con la técnica del frasco de oxígeno, no permite la utilización del sistema propuesto para la determinación de trazas de As, en este tipo de materiales.

TABLA XV

Determinación de arsénico en CMC-Na por el método de Vasak y Sedivec ( muestras mineralizadas por el método del frasco de oxígeno )

Muestra	CMC-Na (mg)	As hallado a (mg)	As en la muestra (%)
I	292.5; 290.4	0.0187; 0.0180	0.0064; 0.0065
	287.8; 175.3	0.0198; 0.0180	0.0062; -----
II	332.2; 327.1	0.0180; 0.0183	0.0054; 0.0056
	328.1; 329.8	0.0183; 0.0180	0.0056; 0.0054
III	356.5; 354.0	0.0216; 0.0185	0.0060; 0.0051
	356.6; 331.3	0.0220; 0.0180	0.0062; 0.0054

a los valores obtenidos para los blancos oscilaban entre A= 0.025 y 0.030 y las lecturas fotométricas para las muestras entre 0.025 y 0.040 unidades de absorbanza.

III.2.2.2.2.- MINERALIZACION DE LAS MUESTRAS POR MEDIO DE  
LA MEZCLA SULFONITRICOPERCLORICA.

Los problemas referidos en la sección anterior, trataron en esta ocasión de ser solucionados, partiendo de mayores cantidades de muestra, para lo que fué necesario - prescindir de la técnica del frasco de oxígeno, adoptando el método de mineralización por medio de la mezcla sulfo--nitricoperclórica, en las condiciones descritas en la sección II.2.1.b.

Las primeras determinaciones de As, orientativas, partiendo de cantidades de muestra no superiores a 2.0 g , no arrojaron resultados superiores a los obtenidos en las lecturas espectrofotométricas de los ensayos en blanco ( valores que oscilaban entre 0.010 y 0.020 unidades de absorbancia ), en vista de lo cual se procedió a aumentar las cantidades de muestra mineralizadas hasta 5.0 g.

Con abjeto de determinar la influencia de los óxidos de cloro en la formación de la plata coloidal que se había de medir espectrofotométricamente, se realizaron ensayos de control en los que , cantidades exactamente medidas de solución standard de As(III) se sometieron a determinación, de tal manera que, en unos casos no sufrían ningún proceso previo y otros se procedía a la evaporación de la mezcla ácida mineralizante, obteniéndose en todos los -- casos, resultados similares, lo que permite afirmar que durante el proceso de ataque y mineralización de la muestra - no se producen pérdidas en el contenido en arsénico y, que una vez evaporada convenientemente la solución resultante - los óxidos de cloro que puedan permanecer en dicha solución no afectan sensiblemente los resultados, que pueden apreciarse en la Tabla XVI.

Control de la recuperación de arsénico en mineralizados por medio de la mezcla sulfonitricoperclórica, por el método de --- Vasak y Sedivec.

sol, std. As(III) (ml)	número de determinaciones	Absorbancia ( $\bar{A}$ )
0.40	4	0.184
1.00	3	0.884
0.40 <sup>a</sup>	3	0.174
1.00 <sup>a</sup>	3	0.886

<sup>a</sup> soluciones sometidas al proceso de evaporación prolongada, con la mezcla ácida mineralizante.

A pesar de todo, las determinaciones efectuadas con cantidades de muestra que oscilaban alrededor de los 5 gramos tampoco arrojaban resultados, apenas, superiores a -- los obtenidos en los ensayos en blanco.

Se realizaron, pues, medidas en las que se añadió a los mineralizados procedentes de ataque de muestra y, una vez fría la solución e, inmediatamente antes de añadir el zinc metálico, cantidades exactamente medidas de solución standard de As(III), con el objeto de determinar, por comparación con los valores obtenidos para la solución standard, en anteriores experiencias ( Tabla XVI ), posibles interferencias debidas a la matriz de la muestra o bien a alguno

de los elementos presentes en ella, bien en macro o micro-proporciones. Todas las determinaciones se llevaron a cabo como mínimo, por duplicado.

Los resultados así obtenidos, fueron sistemáticamente inferiores a lo que podía preverse, cuando la cantidad de solución patrón era pequeña y, erráticos, cuando esta se hacía mayor, tal y como puede apreciarse en la Tabla XVII.

TABLA XVII

Efectos de matriz en la determinación de As en CMC-Na mineralizada por medio de la mezcla sulfonitricoperclórica, por el método - de Vasak y Sedivec.

sol.std.As (III) (ml) <sup>a</sup>	número determi naciones	Absorbancia teórica <sup>b</sup>	Absorbancia hallada ( $\bar{A}$ )
0.4	5	0.198	0.094
1.0	3	0.880	0.920 0.672 0.490

<sup>a</sup> cantidad de CMC-Na presente en todas las determinaciones 5.0 gramos.

<sup>b</sup> valores medios correspondientes a la solución standar no adicionada a las muestras.



Estos resultados confirman la existencia de -- algún tipo de interferencia de matriz, bien sobre el proceso de formación de la arsenamina o en la reducción de la - solución de dietilditiocarbamato de plata a plata metálica, o sobre ambos simultáneamente.

Se ha confirmado en la bibliografía consuslta-da (416) que el antimonio, aún en pequeñas cantidades, produce una seria interferencia, ya que afecta a la forma co-loidal de los productos de reacción alterando, por tanto, el máximo de absorción. Asimismo, se ha comprobado experi-mentalmente que, cantidades apreciables de cobre, impiden la normal formación y desprendimiento de la arsenamina, -- aunque no ha sido efectuado un estudio completo, a fin de establecer los márgenes de concentración en los que el --- efecto del cobre es significativo.

Es posible que las muestras manejadas contengan trazas de ambos elementos pero, no parece que ésto pudiera constituir un motivo suficiente para justificar los resulta-dos obtenidos. No obstante y, teniendo en cuenta su baja - sensibilidad, no pareció interesante el realizar un mayor número de experiencias en el sentido de lograr la puesta a punto del método de Vasak y Sedivec, por lo que fué abando-nado, probando otros tipos de determinaciones.

III.2.2.3.- DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA MEDIANTE EL METODO DEL AZUL DE MOLIBDENO DE GORYUSHINA CON MINERALIZACION DE LAS MUESTRA POR MEDIO DE LA MEZCLA SULFONITRICOPERCLORICA.

III.2.2.3.1.- SELECCION DE LAS CONDICIONES OPTIMAS DE  
MINERALIZACION.

Se realizó, en primer lugar, un estudio de las condiciones óptimas para la realización de los ataques, por medio de la mezcla sulfonitricoperclórica, cuyos resultados aconsejaron la adopción definitiva del procedimiento experimental descrito en la sección II.2.1.b.

Se realizó, asimismo, una comprobación de que no existen pérdidas de arsénico durante el proceso de mineralización, para lo cual se realizaron determinaciones en las que se añadía a los reactivos de ataque, una cierta cantidad de solución standard de As(III) y se procedía a realizar el proceso de evaporación prolongada y en otros casos se añadió a ciertas cantidades de CMC-Na, al comenzar la operación, una cantidad exacta de solución standard, del mismo orden de magnitud de las anteriores.

Se llevaron a cabo, en este sentido, 22 determinaciones que arrojaron resultados coincidentes con los obtenidos cuando la misma cantidad de solución standard de As se sometía a extracción y lectura fotométrica, ya que la cantidad de arsénico que, en el segundo caso, la CMC aportaba, era despreciable con respecto a la standard que se venía añadiendo, lo que permitió la comprobación definitiva de la ausencia de pérdidas de arsénico durante la mineralización.

III.2.2.3.2.- ESTUDIO DE LAS CONDICIONES OPTIMAS EN LA  
DETERMINACION COLORIMETRICA.

III.2.2.3.2.1.- RENDIMIENTO DE LA EXTRACCION.

Con objeto de calcular el rendimiento de la extracción se utilizó solución standard de As(III) de gran -- pureza, comparando los resultados que se obtenían cuando -- cantidades exactamente iguales de solución se sometían al -- proceso de extracción, o no.

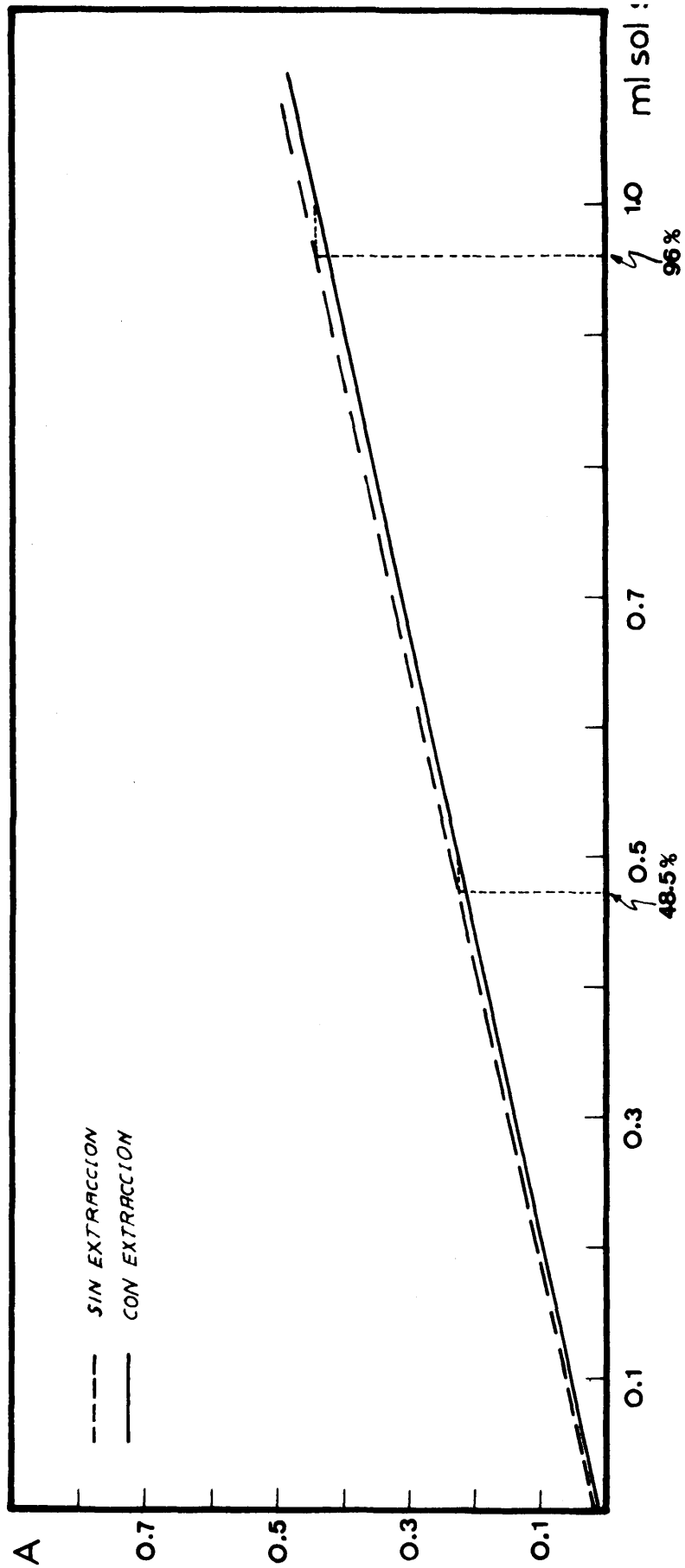
Todas las determinaciones se realizaron por duplicado y se tomó la media como valor más exacto. Las rectas obtenidas pueden apreciarse en la Figura 23, en la que la recta superior ( recta de trazos en la Figura ), corresponde a los resultados obtenidos cuando la disolución standard no se sometía a extracción y la inferior ( recta de -- trazo continuo ), corresponde a las medidas en las que la extracción era efectuada.

Los resultados numéricos de la experiencia se dan en la Tabla XVIII.

Según estos datos, el rendimiento calculado para el proceso de extracción oscila entre el 95 y 96 %.

Se comprobó, también, que el prolongar el número de extracciones ( más de dos ), no conducía a un aumento en las medidas fotométricas y, por otra parte, las extracciones con agua presentan el inconveniente de incrementar el volumen final, que no conviene diluir y que había sido limitado a 25 ml.

FIGURA 23



Recuperación del As tras el proceso de extracción

Determinación del rendimiento de extracción en la separación del As y su determinación por el método del heteropoliácido arsenomolibdado --- ( sol. std. As(III) 0,0369 mg/ml; extractante  $\text{Cl}_4\text{C}$ ; vol. final = 25 ml en todas las determinaciones;  $\lambda = 840 \text{ nm}$ ;  $l = 1.0 \text{ cm}$ ; blancos respectivos restados )

determinaciones ( n )	sol.std As (ml)	As(III) ( $\mu\text{g}$ )	Absorbancia	
			Sin extr.	Con Extr.
2	0.02	0.4	0.026	-----
4	0.05	1.8	0.034	0.029
4	0.10	3.7	0.056	0.052
4	0.20	7.3	0.093	0.099
4	0.30	10.8	0.140	0.136
4	0.50	18.4	0.223	0.207
2	0.70	25.6	-----	0.305
4	1.00	36.9	0.467	0.437
2	1.50	45.3	-----	0.570
2	2.00	73.8	0.942	-----

### III.2.2.3.2.2.- ESTUDIO CINETICO DE LA FORMACION DEL HETERO POLIACIDO.

Una vez añadidos los reactivos a la solución -- conteniendo una cierta concentración de As(III), se pueden seguir dos caminos en el desarrollo del color, que habrá de medirse espectrofotométricamente, a saber:

.-Desarrollo del color a temperatura ambiente.

Evidentemente es lento y son necesarios al menos 35 minutos para lograr el completo desarrollo del color.

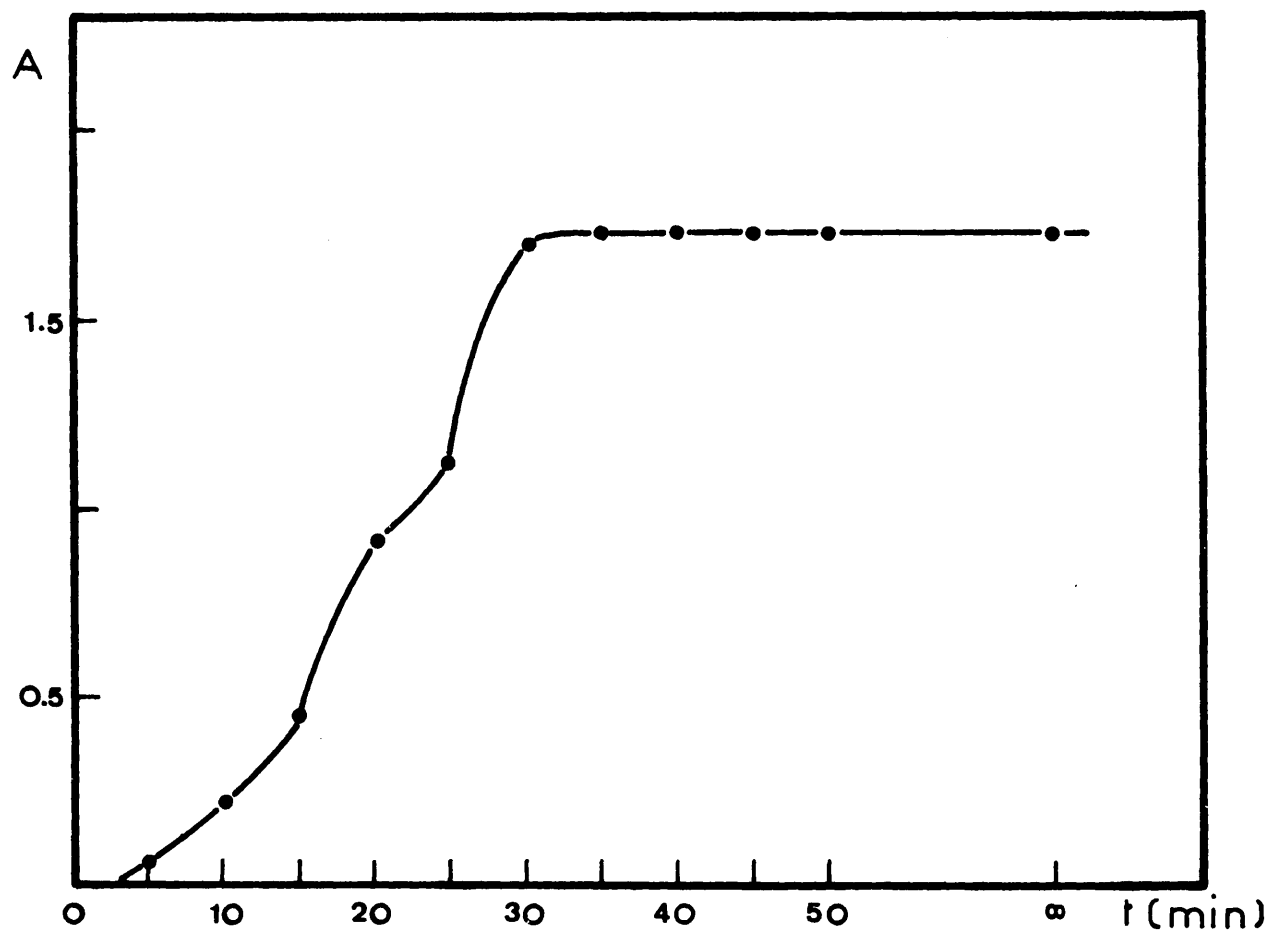
La Figura 24 muestra la curva obtenida al unir los puntos que representan las lecturas fotométricas de 9 soluciones que contenían la misma cantidad de As y tratadas en idénticas condiciones, variando únicamente el timpo que las distintas soluciones permanecían en reposo antes de proceder a su medida.

Puede observarse que el plató de la gráfica se alcanza entre 30 y 35 minutos, manteniéndose horizontal a partir de ese momento durante un tiempo superior a las 24 horas.

.-Desarrollo del color mediante calefacción. -

Se trata de un sistema mucho más rápido, pero "a priori" y, según se ha publicado (431), -plantearía problemas por la posible formación de color a expensas del Mo libre, que sería -reducido. Para comprobar o no, la validez del sistema se sometieron, como en el caso anterior a desarrollo en un baño de agua a punto de --ebullición, diversas soluciones idénticas, variando el tiempo que permanecían en el interior del baño, así como, el tiempo que permanecían en reposo hasta que los matraces eran enrasados y medido su color fotométricamente. Los resultados se han reproducido en la Tabla XIX.

FIGURA 24



Estudio cinético de la reacción de formación del azul de molibdeno a  $t^{\circ}$  ambiente

TABLA XIX

Estudio cinético de la formación del heteropoliácido arsenomolibdico mediante calefacción ( -- tiempo de calefacción= variable; As en todas las determinaciones = 0.0369 mg; vol. final en todas las determinaciones = 25 ml;  $\lambda$  = 840nm; l= 1.0 cm)

As ( $\mu$ g)	tiempo calef. (min)	tiempo reposo (min)	color	Absorbancia (hrs)				a
				0	1	3	24	
36.9	60	30	+	0.496	----	0.497	0.498	
"	45	45	+	0.497	----	0.504	0.503	
"	45	45	+	0.511	----	0.512	0.512	
"	30	30	+	0.507	0.505	0.522	0.522	
"	20	30	+	0.528	0.530	0.519	0.518	
"	15	15	+	0.509	0.510	0.518	0.520	
"	15	15	+	0.523	0.521	0.511	0.508	
"	10	15	+	0.517	-----	-----	-----	b
"	10	15	+	0.536	-----	-----	-----	b
"	5	15	+	0.509	-----	-----	-----	b
"	5	15	+	0.524	-----	-----	-----	b
"	5	15	+	0.480	-----	-----	-----	
"	5	15	+	0.530	-----	-----	-----	b
"	2	--	-	-----	0.505	-----	-----	c

<sup>a</sup> los datos de tiempo a que fueron realizadas las medidas - vienen contados a partir del momento en que finaliza el - periodo de reposo establecido ( hora 0 ).

<sup>b</sup> medidas utilizadas para el cálculo de la desviación standard.

<sup>c</sup> En el tiempo que se mantuvo la disolución en el baño, el color no llegó a desarrollarse, por lo que se la mantuvo en el baño hasta alcanzar los 5 minutos como los anteriores.



A la vista de la Tabla anterior podemos deducir que el aumento del tiempo de permanencia de las soluciones en el baño, no aumenta los resultados por reducción del Mo libre en exceso, sino que, por el contrario, los disminuye, sin duda, por floculación y precipitación de parte del coloide, lo que resta color a la disolución.

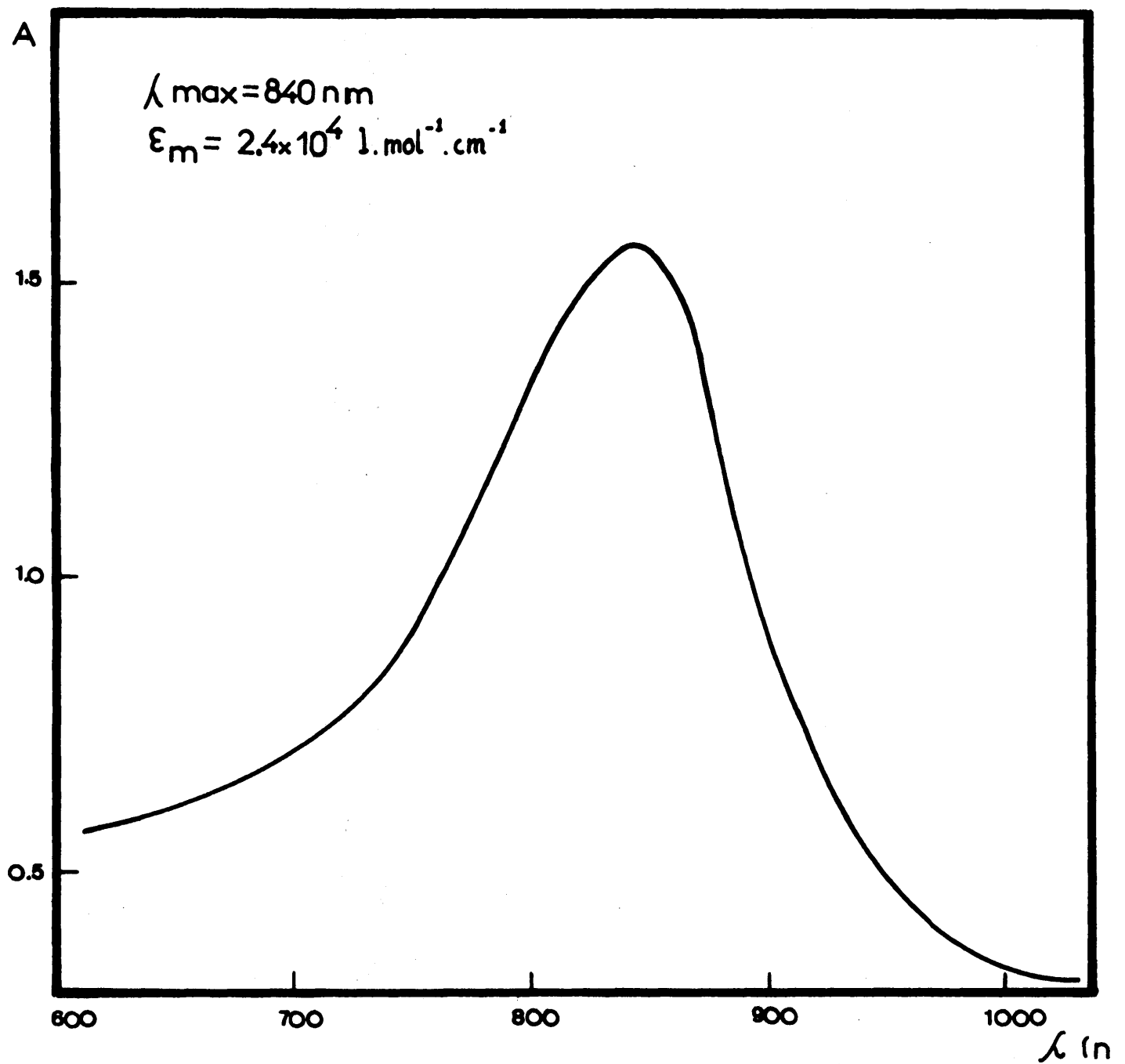
Vemos que en un tiempo de 5 minutos, la reducción del heteropoliácido es completa y que un tiempo de reposo de no más de 15 minutos es suficiente para que las soluciones alcancen la temperatura ambiente, y fueron estos parámetros ( 5 minutos de calefacción y 15 minutos de reposo ), los adoptados para el trabajo subsiguiente.

Para comprobar que el complejo no es afectado en su composición al trabajar de esta manera, se registraron los espectros ( en la región visible ) de dos soluciones de idéntica composición original y obtenidas por los dos métodos distintos, espectros que resultaron enteramente idénticos, lo que confirma que no existe variación espectral alguna, por efecto de la calefacción.

#### III.2.2.3.2.3.- ESPECTROS DEL COMPLEJO Y DE LA SOLUCION COMPLEJANTE.

Con objeto de determinar la zona óptima de medida para las distintas determinaciones se procedió a trazar el espectro de una solución conteniendo un exceso de arsénico con respecto al sistema complejante, en la región 625 - 1000 nm; dicho espectro es reproducido en la Figura 25, en función de cuyos datos se seleccionó como zona óptima de -

FIGURA 25



Espectro visible del complejo arsenomolibdico

de medida la longitud de onda de 840 nm ( ya que las soluciones complejantes utilizadas no presentan absorbancias - significativas en la región espectral de interes analítico que muestra el complejo ).

#### III.2.2.3.2.4.- TRAZADO DE LA GRAFICA DE TRABAJO,

Para el trazado de la gráfica de trabajo se --partió de cantidades exactamente medidas de la solución --standard de As(III), cuya concentración era de 0.0369 mg/ml.

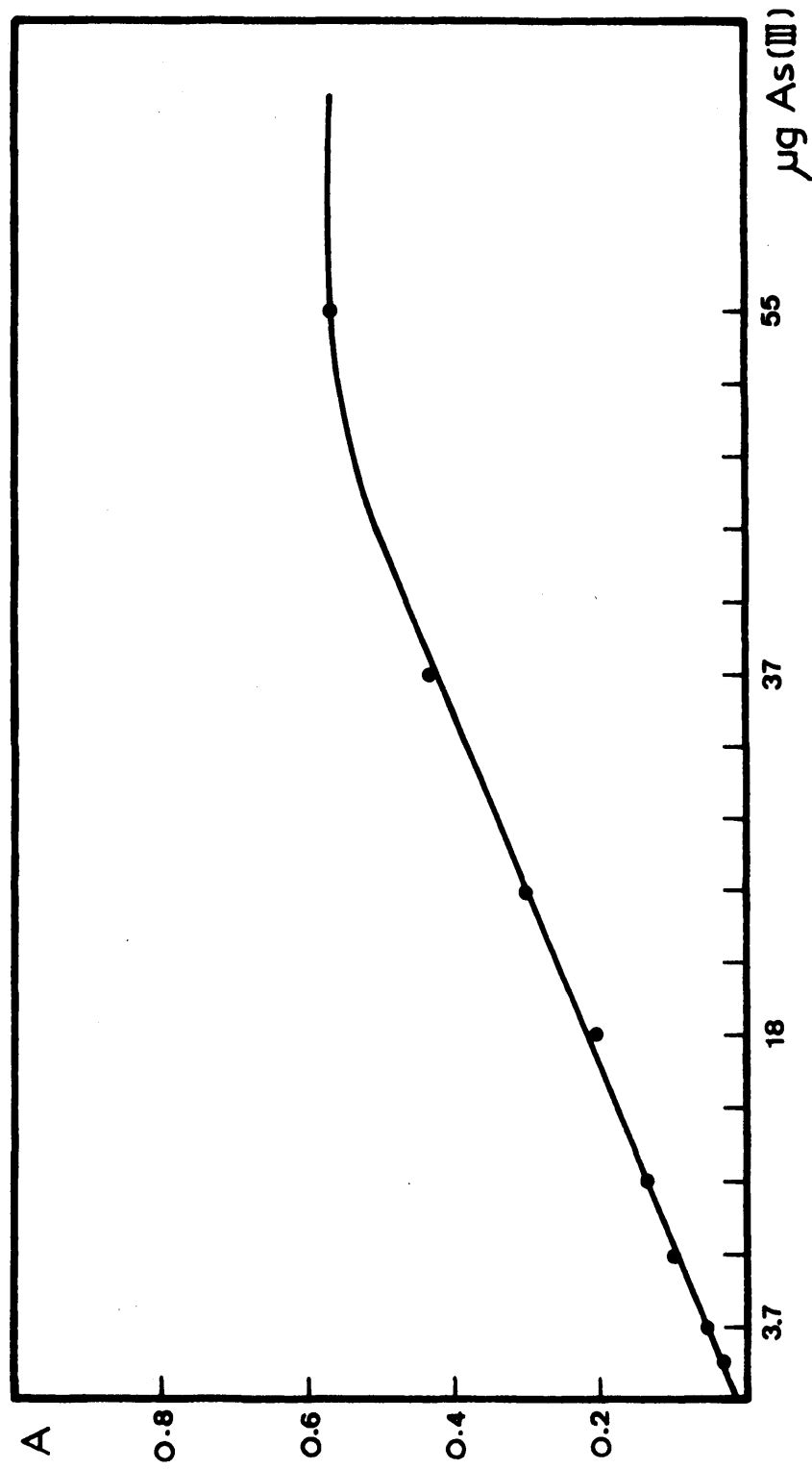
Las soluciones fueron sometidas a todo el proceso de ~~extra~~cción y ~~deter~~minación, en la forma descrita en las secciones II.3.2.2. y II.3.2.3.c.

Los resultados obtenidos se incluyen en la Tabla XX. Los valores obtenidos en la columna  $\bar{A} - \bar{A}_{\text{blanco}}$  se han representado en la Figura 26, en la que se puede --observar el cumplimiento de la ley de Beer, en el intervalo 0.3 - 40  $\mu\text{g}$  de arsénico, con un coeficiente de extinción molar aparente, calculado de:

$$\epsilon_M = 2.4 \times 10^4 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}.$$

Para concentraciones superiores la gráfica se --curva, debido sin duda al agotamineto del reactivo formador del heteropoliácido, ya que en otras condiciones se obtienen lecturas fotométricas mayores y, además, al aumentar la --cantidad de arsénico se hace, proporcionalmente, más signi--ficativo el error de extracción, en el aislamiento del elemento.

FIGURA 26



Curva de calibrado para la determinación de As por el método del azul de molibdeno

TABLA XX

Trazado de la gráfica de calibrado para la determinación espectrofotométrica de arsénico por el método del heteropolíácido arsenomolibdico. ( vol. final =25 ml. tiempo de calefacción = 5 min;  $\lambda$  = 840 nm; l=1.0cm; tiempo de enfriamiento = 15 minutos )

n°det.	As (III) ( $\mu$ g)	Absorbancia	$\bar{A}$	$\bar{A} - \bar{A}_{\text{blanco}}$
2	1.8	0.044	0.044	0.029
		0.046		
2	3.7	0.070	0.068	0.053
		0.067		
2	7.3	0.108	0.114	0.099
		0.120		
2	10.8	0.148	0.148	0.135
		0.149		
2	18.4	0.237	0.222	0.207
		0.207		
2	25.6	0.328	0.320	0.305
		0.312		
2	36.9	0.454	0.452	0.437
		0.451		
2	45.3	0.611	0.585	0.570
		0.560		
4	0.0	0.010	0.014	-----
		0.020		
		0.012		
		0.015		

III.2.2.3.2.5.- ESTUDIO DE INTERFERENCIAS.

En una sección anterior ( II.3.2. ) ha sido ya discutida la aplicabilidad del método del azul de molibdeno para la determinación cuantitativa de otros elementos ( P, Si, Ge, etc. ), además del arsénico.

Se dijo también ( en la misma sección ) que, en nuestras condiciones de trabajo, el Ge pasaba a la disolución final y que, de existir, sería necesario establecer un método de separación de dicho elemento.

Para comprobar las posibles interferencias se seleccionaron diversos cationes y aniones o moléculas y se hicieron determinaciones con cantidades exactamente medidas de solución standard de As(III), añadiendo en cada caso, -- cantidades variables de las diversas sustancias ensayadas, -- realizando las medidas en idénticas condiciones a las descritas ( secciones II.3.2.2. y II.3.2.3.c. ).

Las sustancias ensayadas fueron, en primer lugar, las correspondientes al estudio de las posibles variaciones que, en los resultados, pueden producir los propios reactivos del ataque de muestra  $\text{ClO}_4\text{H}$ ,  $\text{NO}_3\text{H}$  ( el  $\text{SO}_4\text{H}_2$  constituye el medio en la extracción ) y posteriormente,  $\text{H}_2\text{O}$ , --  $\text{Na(I)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Sb(III)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{PO}_4^{-3}$  y  $\text{SiO}_3^{-2}$ . Todas las determinaciones fueron efectuadas por duplicado y los resultados, obtenidos en ellas, han sido resumidos en la Tabla XXI.



cm )

Especie	Cantidad	Forma añadida	Interferencia
$H_2O$	0.2 ml		+
	1.0 ml		++
$ClO_4^-$	1.0 ml	$ClO_4H$ 70%	+
$NO_3^-$	1.0 ml	$NO_3H$ 65%	+++
	0.2 ml	idem	+++
	0.5 ml	$NO_3H$ 1M	+++
	0.05ml	idem	++
$Na^+$	0.5 g	$ClNa$	-
$Cu^{+2}$	0.5 g	$SO_4Cu$	+
	0.1 ml	sol. $10^{-2}M$	-
$Sb^{+3}$	0.5 g	$Cl_3Sb$	-
$Ni^{+2}$	0.5 g	$SO_4Ni$	-
$PO_4^{-3}$	0.02g	$PO_4HNa_2$	+++
	1.0 ml	sol. 0.1 M	+++
	0.1 ml	idem	+++
$SiO_3^{-2}$	0.5 ml	$SiO_3H_2$	-

Clave :



A la vista de este cuadro se puede afirmar que:

- .-El  $\text{H}_2\text{O}$  supone una interferencia cuando se encuentra en cantidades apreciables ya que el coeficiente de reparto entre la fase acuosa y la orgánica es muy superior para la primera y, por tanto, si en la fase inicial de la extracción existe una apreciable cantidad de agua el As se repartirá entre las dos y, los resultados serán consecuentemente más bajos.
- .-El  $\text{ClO}_4\text{H}$  apenas interfiere, aún presente en grandes cantidades.
- .-El ión  $\text{NO}_3^-$ , interfiere, aún en muy pequeñas cantidades, debido a su efecto oxidante y a que pasa en cantidades apreciables a la fase orgánica y, por tanto a la solución final ( tras la extracción con agua ), siendo entonces cuando manifiesta su acción interfiriendo la reducción del heteropoliácido.
- .-El  $\text{Cu(II)}$ , no supone interferencia si no está en gran cantidad, probablemente por algún tipo de inhibición sobre el efecto catalítico, o de complejación concurrente, del tartrato de antimonio y potasio, por lo que los resultados, en este caso, aparecen bajos.
- .-El  $\text{Sb(III)}$  y el  $\text{Ni(II)}$  no suponen interferencia alguna.
- .-El ión silicato no interfiere, pues prácticamente no pasa a la fase orgánica, aún cuando se halle en grandes cantidades.

.-La interferencia del ión  $\text{PO}_4^{-3}$ , se discutirá de forma más amplia en una sección posterior.

La eliminación de estas interferencias es sencilla, excepto en el caso del fósforo.

Para evitar la presencia de agua se preparan - las soluciones de los mineralizados en medio  $\text{SO}_4\text{H}_2$  cc, siendo esta precaución la única necesaria, ya que en todo el - proceso de mineralización y extracción ( hasta la fase de - extracción, precisamente con agua ) no es necesaria la adición de ningún reactivo en disolución acuosa.

La interferencia del nitrato, con ser la más --- importante, es fácil de eliminar mediante la prolongada evaporación de los mineralizados, tal y como ha sido descrito, ( II.3.2.1.b. ), lo que no supone ninguna complicación accesorio, aunque sí un incremento en el tiempo invertido en la determinación.

#### III.2.2.3.2.5.1.- ESTUDIO DE LA INTERFERENCIA PRODUCIDA POR EL ION FOSFATO.

En la Tabla XXI se han ofrecido los resultados obtenidos al añadir a la solución que se había de determinar que, en unos casos contenía As y en otros no, ciertas cantidades de ión fosfato.

Se había comprobado que, en nuestras condiciones de trabajo, ciertas cantidades de fosfato pasaban a la fase orgánica, sumando posteriormente su color al propio del As presente.

TABLA XXII

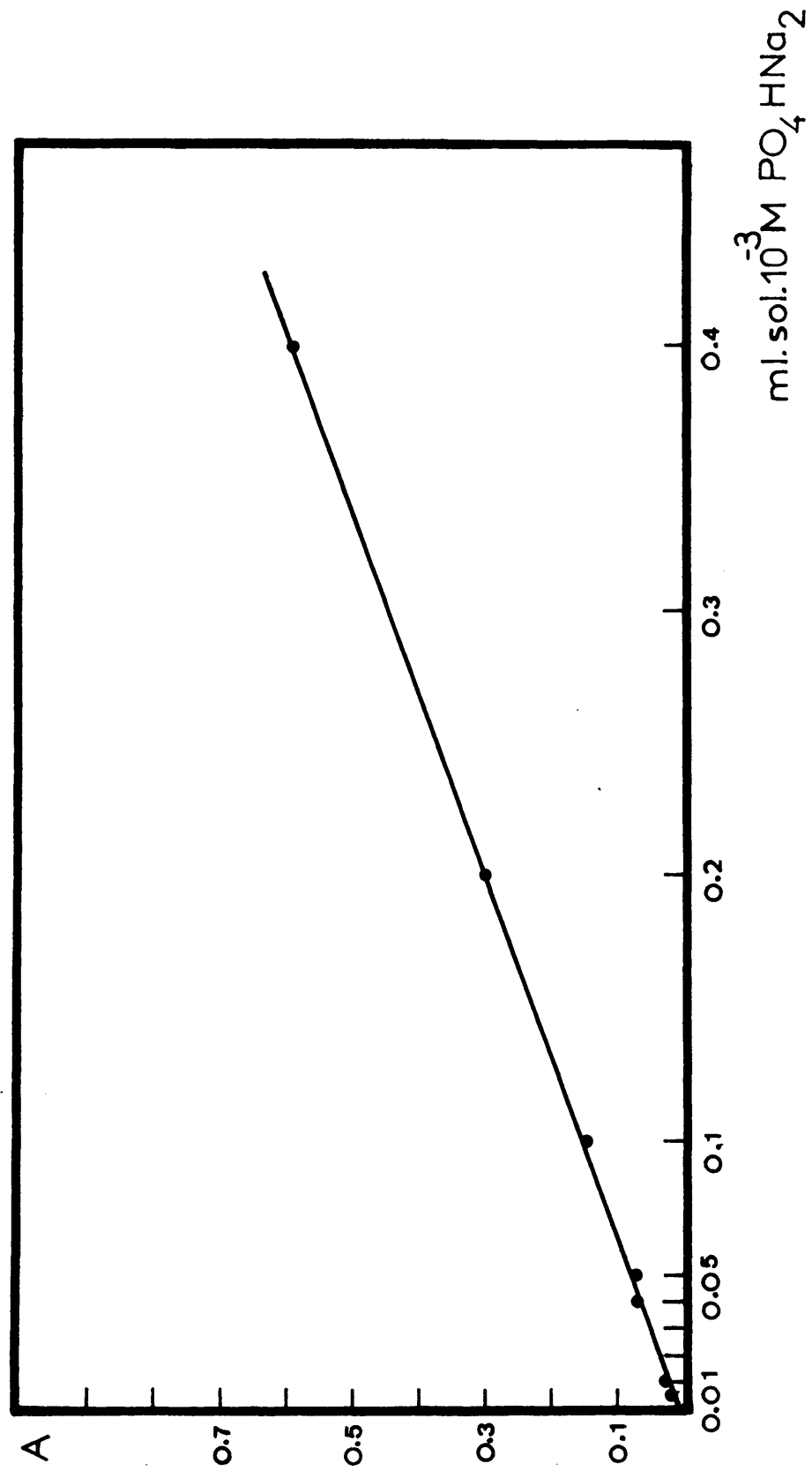
Cálculo del rendimiento de extracción para el fósforo por el método de Goryushina y colaboradores (  $\lambda = 840$  nm; cantidad de P = variable ; solución  $10^{-1}$  M de  $\text{PO}_4\text{HNa}_2$ ; vol. final = 25 ml; tiempo de calefacción = 5 min; tiempo de reposo = 15 minutos;  $l = 1.0$  cm )

Conc. $\text{PO}_4^{3-}$ puesta	Conc. $\text{PO}_4^{3-}$ hallada	P recuperado (%)
$0.1 \times 10^{-1}$	$0.04 \times 10^{-3}$	0.40
$1.0 \times 10^{-1}$	$0.10 \times 10^{-3}$	0.10
$0.1 \times 10^{-1}$	$0.14 \times 10^{-3}$	1.40
$0.5 \times 10^{-1}$	$0.45 \times 10^{-3}$	0.90
$0.5 \times 10^{-1}$	$0.48 \times 10^{-3}$	0.96

Con objeto de determinar en qué proporción se producía este efecto, se procedió al trazado de una gráfica de calibrado para el fósforo, como se ha descrito para el caso del arsénico, realizando después medidas con diferentes cantidades de fósforo, pero sometidas previamente al proceso de extracción. La gráfica de calibrado se representa en la Figura 27, observándose que se cumple la ley de Beer en el intervalo  $5.2 \times 10^{-8}$  -  $4.2 \times 10^{-6}$  g, habiéndose calculado un coeficiente de extinción molar de  $3.6 \times 10^4$ .

Los datos numéricos correspondientes al cálculo del rendimiento de extracción para el fósforo, han sido reflejados en la Tabla XXII.

FIGURA 27



de la interferencia del ión  $\text{PO}_4^{3-}$  en la determinación de As

Aunque los resultados obtenidos presentan una gran dispersión se aceptó como rendimiento aproximado de la extracción, la media de los valores obtenidos y reflejados en la Tabla XXII, que asciende al 1.1 %.

Esto supondría que, caso de hallarse presente el fósforo, apenas una pequeña parte, pasaría a la solución final en la determinación de As, pero, es necesario observar que el complejo con fósforo tiene un coeficiente de extinción molar elevado, de manera que, aún en pequeñísimas cantidades, daría color apreciable fotométricamente y, dado que, en el caso de efectuar medidas en muestra, los valores de absorbancia son relativamente bajos, la interferencia de pequeñas cantidades de fósforo, podría suponer un error considerable en la determinación de arsénico.

Existe, sin embargo, un factor que solventa el problema y es que, cuando ciertas cantidades de solución de fosfato se someten al ataque completo y mineralización, con o sin cantidades de CMC-Na, las lecturas finales son mucho menores y el rendimiento calculado, en este caso, es del orden de un 0.025 %, es decir, cuatro veces inferior al calculado anteriormente. Los datos numéricos de esta experiencia se han reproducido en la Tabla XXIII.

No es fácil justificar esta pérdida, en la cantidad de fósforo recuperada y, aunque parece ser, sobre la base de unas determinaciones efectuadas al respecto, que --añadiendo diversas cantidades de  $\text{ClO}_4\text{H}$ , en el momento de la extracción del fosfato, que es, precisamente el ácido --perclórico el responsable de este efecto, ya que, aún sin efectuar un estudio cuantitativo, se observó que, al aumentar la cantidad de perclórico, era menor cada vez, la cantidad de fósforo recuperada.

TABLA XXIII

Rendimiento de recuperación de fósforo tras el ataque con mezcla sulfonitricoperclórica y determinación por el método del heteropoliácido fosfomolibdico. ( 2.0 g de CMC-Na en todas las determinaciones;  $\lambda = 840 \text{ nm}$  ; -  $l = 1.0 \text{ cm}$  )

Conc. $\text{PO}_4^{3-}$ puesto	Conc. $\text{PO}_4^{3-}$ hallado	P recuperado (%)
$0.5 \times 10^{-1}$	$0.2 \times 10^{-3}$	0.040
$0.5 \times 10^{-1}$	$0.13 \times 10^{-3}$	0.026
$0.5 \times 10^{-1}$	$0.09 \times 10^{-3}$	0.020
$0.1 \times 10^{-1}$	$0.025 \times 10^{-3}$	0.025

En cualquier caso, en las proporciones en las que existe probablemente el fósforo en la CMC-Na, no es probable que se produzcan alteraciones en los resultados de las determinaciones correspondientes al arsénico, ya que el rendimiento de la extracción del  $\text{PO}_4^{3-}$ , en las condiciones de trabajo es, en definitiva, muy pequeño.

### III.2.2.3.3.- PUESTA A PUNTO DEL METODO.

Para la puesta a punto del método de mineralización y determinación, propuesto, se utilizó, como en los -- casos anteriores y como sustancia patrón, ácido 0-arsanílico, con un contenido en As del 34.51 %.

Siguiendo el procedimiento descrito en la sección II.2.1.b., se prepararon dos muestras con cantidades de producto sólido de 0.0079 y 0.0286 g, que una vez concluido el proceso de mineralización y evaporación de la mezcla ácida se llevaron a 25 ml con  $\text{SO}_4\text{H}_2$  concentrado y se etiquetaron como soluciones A y B, respectivamente. Estas soluciones contienen, pues:

Solución A = 0.109 mg As/ml

Solución B = 0.395 mg As/ml

Los resultados obtenidos en las determinaciones realizadas sobre alícuotas de estas disoluciones patrón, -- han sido reproducidos en la Tablas XXIV y XXV, respectivamente.

En estas Tablas se aprecia que, en muchos casos, el error típico cometido es el mismo ( 10.1 % ), que no resulta excesivo si consideramos las pequeñas cantidades absolutas manejadas en las experiencias.

La reproducibilidad resulta, francamente satisfactoria.

TABLA XXIV

Determinaciones en ácido o-arsanílico  
 patrón ( solución patrón A=0.109mgAs/ml  
 $\lambda = 840 \text{ nm}; \quad l = 1.0 \text{ cm} )$

ml de sol.	$\mu\text{g}$ de As		$\Delta$ ( $\mu\text{g}$ )	$\Delta \%$
	puestos	hallados		
0.20	21.8	20.4	-1.4	6.3
0.20	21.8	19.6	-2.2	10.0
0.20	21.8	19.5	-2.3	10.0
0.20	21.8	18.5	-3.3	15.0
0.20	21.8	19.3	-2.5	11.0
0.20	21.8	18.7	-3.1	14.0
0.20	21.8	18.3	-3.5	15.0
0.01	1.09	1.1	+0.01	----
0.01	1.09	1.1	+0.01	----

El error medio resulta del 10.1 %.

La desviación standard, calculada según la fórmula [1], tomando como datos las siete primeras determinaciones que aparecen en la Tabla XXIV, resulta:

Std. Desv. = 0.7  $\mu\text{g}$  ( 3.2 % )

Max. Desv. = 1.2  $\mu\text{g}$  ( 5.5 % )



TABLA XXV

Determinaciones en ácido o-arsanílico patrón  
( solución patrón B = 0.395 mg As / ml ; -  
 $\lambda$  = 840 nm ; l = 1.0 cm )

ml.sol.	$\mu\text{g}$ de As		$\Delta$ ( $\mu\text{g}$ )	$\Delta$ %
	puestos	hallados		
0.01	3.9	4.4	+0.5	12.0
0.10	39.5	36.1	-3.4	8.6
0.10	39.5	35.5	-4.0	10.0
0.10	39.5	34.8	-4.7	11.0
0.10	39.5	35.9	-3.6	9.0
0.10	39.5	35.2	-4.3	10.1
0.10	39.5	35.7	-3.8	9.5
0.10	39.5	35.2	-4.3	10.1
0.10	39.5	34.1	-5.4	13.0

El error medio resulta del 10.1 % como en el -  
caso anterior.

La desviación standard, calculada según la fórmula [1] , tomando los 8 últimos resultados de la Tabla ---  
XXV, resulta:

Std. Desv. = 0.6  $\mu\text{g}$  ( 1.5 % )

Max. Desv. = 1.2  $\mu\text{g}$  ( 3.0 % )

#### III.2.2.3.4.- DETERMINACIONES EN CMC-Na.

Se disponía en este momento de dos muestras de CMC-Na numeradas como II y III y, cuya diferencia, "a priori", era su contenido en humedad.

Las muestras secadas en estufa ( sección II.1.4.) fueron mineralizadas tal y como ha sido descrito en la sección II.2.1.b.

Tras algunas determinaciones orientativas con - 2.0 g de muestra, sin resultados satisfactorios, se prosi--guieron las experiencias, partiendo de 5.0 g de muestra seca.

Los resultados obtenidos han sido reflejados en las Tablas XXVI y XXVII.

TABLA XXVI

Determinaciones de As en CMC-Na por el método del heteropoliácido arsenomolibdico ( $\lambda = 840\text{nm}$ ;  
 $l = 1.0 \text{ cm}$  )

Muestra	gramos	As hallado ( $\mu\text{g}$ )	% As	ppm As
II	5.00	1.0	$2 \times 10^{-5}$	0.2
II	5.00	1.5	$3 \times 10^{-5}$	0.3
II	5.00	1.5	$3 \times 10^{-5}$	0.3
II	5.00	1.5	$3 \times 10^{-5}$	0.3
II	5.00	1.5	$3 \times 10^{-5}$	0.3
II	5.00	1.5	$3 \times 10^{-5}$	0.3

El cálculo estadístico para estos resultados - arroja los siguientes parámetros:

Std. Desv. = 0.01 ppm ( 3.3 % )

Max. Desv. = 0.1 ppm ( 33 % )

TABLA XXVII

Determinaciones de As en CMC-Na por el método del heteropoliácido arsenomolibdico ( $\lambda = 840$  nm ;  $l = 1.0$  cm )

Muestra	gramos	As hallado ( $\mu$ g)	% As	ppm As
III	5.00	1.9	$4 \times 10^{-5}$	0.4
III	5.00	1.8	$4 \times 10^{-5}$	0.4
III	5.00	3.7	$8 \times 10^{-5}$	0.8
III	5.00	1.9	$4 \times 10^{-5}$	0.4
III	5.00	1.5	$3 \times 10^{-5}$	0.3
III	5.00	1.9	$4 \times 10^{-5}$	0.4

El valor medio de estos resultados es 0.45 ppm

La desviación standard calculada, resulta 0.03 ppm equivalente a un 6.6 %, siendo la máxima desviación de 0.35 ppm ( rechazable frente al valor medio 0.45 ppm )

Podemos pues, afirmar que las muestras de CMC-Na de que se disponía, contienen arsénico, en el rango 0.3-0.4 ppm.

Tal y como se ha dicho anteriormente, en las condiciones de trabajo aquí establecidas el Germanio - caso de hallarse presente- pasa a las soluciones finales, junta mente con el arsénico, sumando al valor de absorbancia --- producido por este último, su parte correspondiente de heteropoliácido germanomolibdico.

Este hecho ha sido conscientemente ignorado, no tomando ninguna precaución adicional ( se recomienda en el caso de la presencia de germanio realizar la extracción con ditiocarbamato en presencia de ácido oxálico (539)), por -- considerar muy poco probable la presencia de germanio en -- este tipo de muestras.

#### III.2.2.4.- DETERMINACION POR EL METODO CINETICO DE TARUMOTO Y FREISER.

Una vez obtenidos resultados satisfactorios en la determinación de As, tal y como ha sido discutido en la sección anterior, pareció de interés comprobar adicionalmente la cuestión por aplicación de un método cinético original de Tarumoto y Freiser (435), cuyos fundamentos y técnica experimental han sido descritos en las secciones II.3.2. y II.3.2.3.d. . Las experiencias realizadas en este sentido y los resultados obtenidos fueron los siguientes.

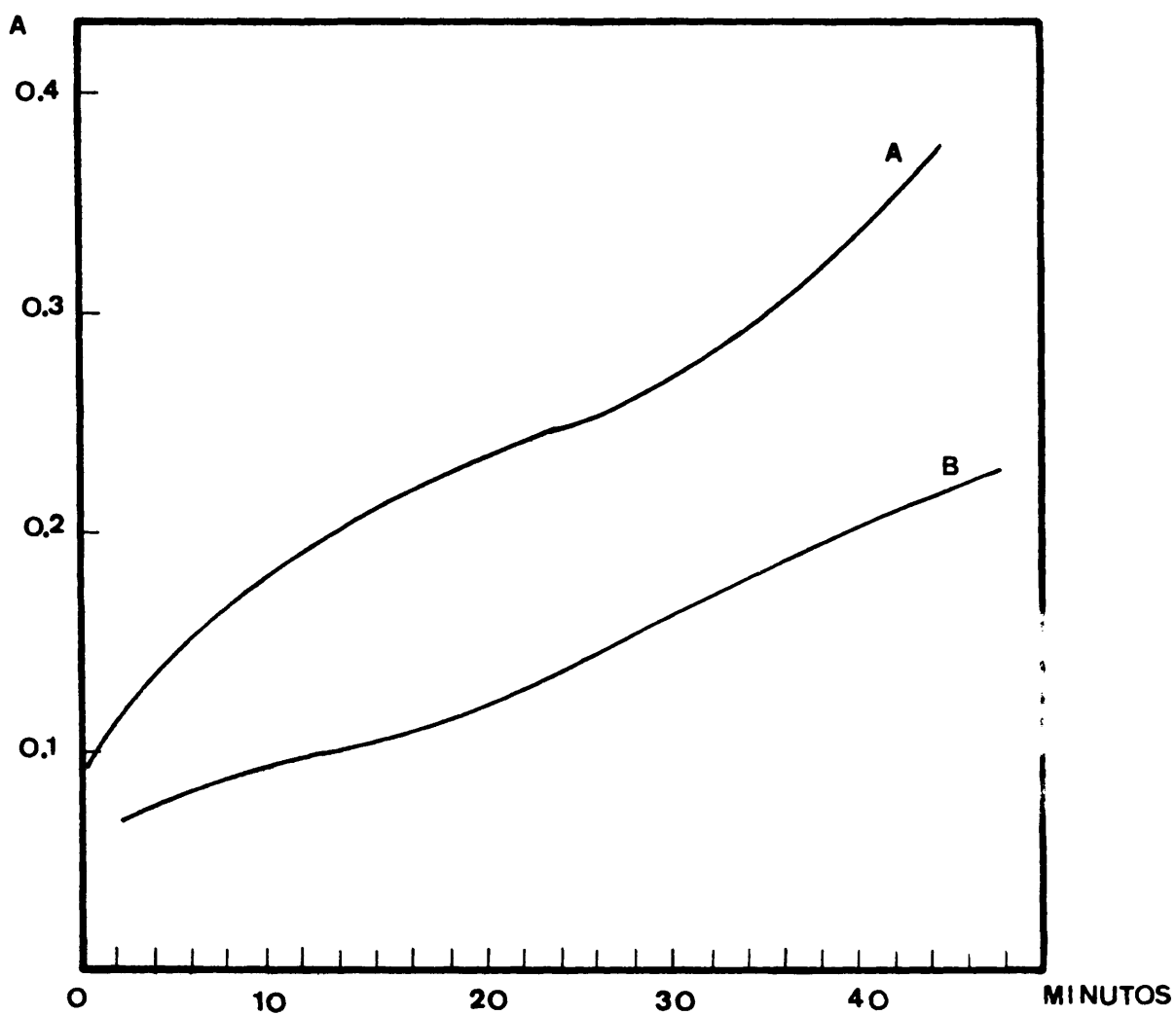
#### III.2.2.4.1.- SELECCION DEL TIEMPO OPTIMO DE MEDIDA.

Es necesario efectuar la medida a un tiempo en el cual los valores de los blancos obtenidos, siguiendo el método operativo descrito ( sección II.3.2.3.d.), sean --- prácticamente despreciables, lo que se logra permitiendo - que el color evolucione durante 4.0 minutos, y no más. Los blancos así obtenidos para las cantidades de reactivos propuestas en el método operatorio, oscilaban entre 0.002 y 0.005 unidades de absorbancia, alcanzando valores muy superiores con el transcurso del tiempo.

#### III.2.2.4.2.- ESTUDIO SOBRE LA CINETICA DEL SISTEMA.

Se llevó a cabo un estudio con distintas cantidades de solución de As(III), sobre la variación del color de las soluciones con el tiempo, que ha sido representado en la Figura 28 ( curva A ), en la que se puede apreciar - que en la zona comprendida entre 3 y 10 minutos, la variación del color es muy acusada, por lo que se hace necesario reducir el intervalo de tiempo efectivo, para la realiza--ción de la lectura fotométrica a 0.2 minutos, a fin de mantenerse dentro de los errores propios de este tipo de métodos, lo que supone un punto crítico en el proceso. En un - intento de eliminar este inconveniente se pensó en la posibilidad de congelar el equilibrio al alcanzarse los 4.0 -- minutos por adición de un exceso de solución de bromuro potásico. Las medidas llevadas a cabo ( Figura 28, curva B ), con estos fines, muestran que, en efecto, se logra una --- disminución considerable en la velocidad de la reacción, - aún sin llegar a conseguir un plató ideal para la medida - fotométrica.

FIGURA 27



Cinética del sistema bromato yoduro catalizado por As(III)

A.-sin BrK

B.-con 5ml. de sol. sat. de BrK (distinta cantidad de As)

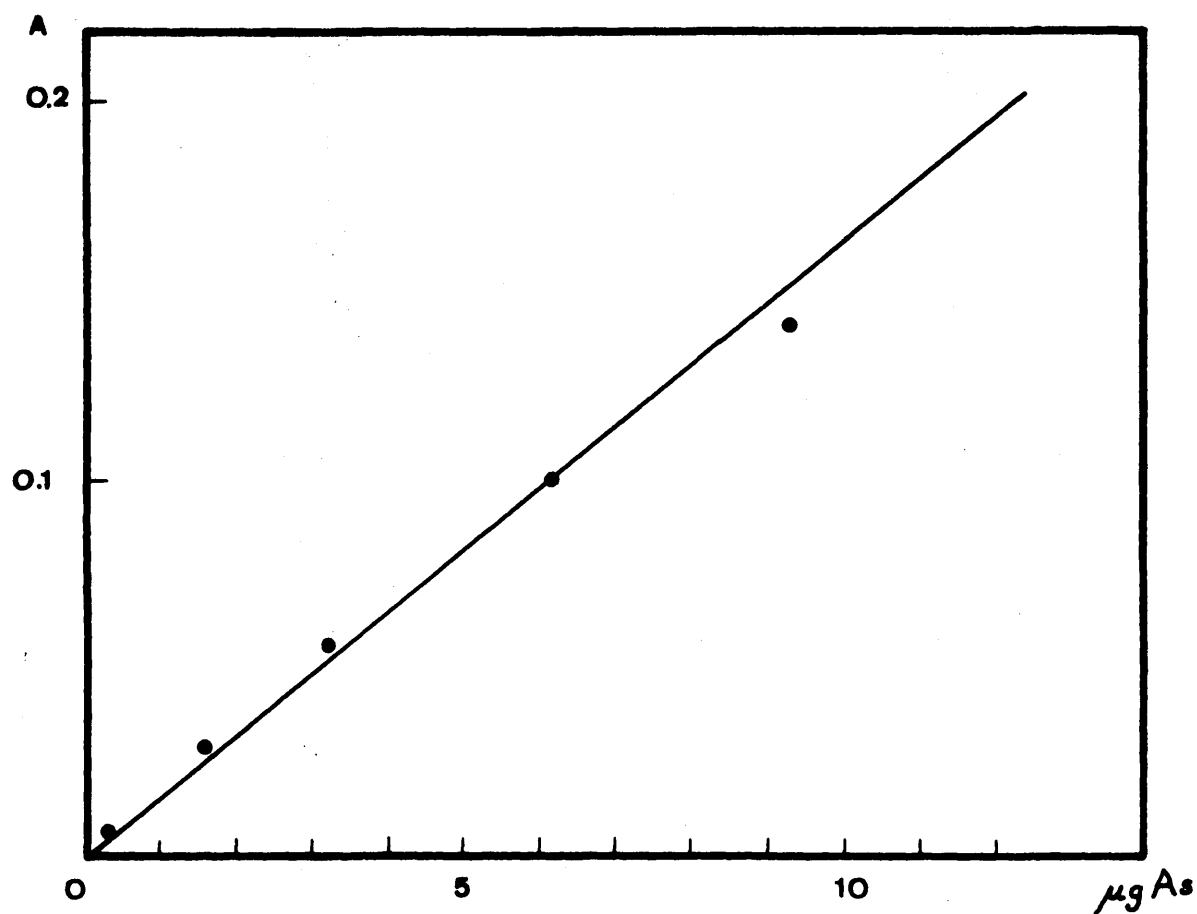
Durante el transcurso de estas experiencias se observaron variaciones inexplicables en el comportamiento del sistema, de tal manera que la cinética, en un principio se hacía mucho más rápida, produciéndose el color de una forma casi instantánea al añadir la solución de Os(VIII) y, luego apenas evolucionaba, y, tanto es así, que incluso -- que incluso evolucionaba más en presencia de BrK, contraria mente a los resultados que se venían obteniendo y que se han descrito hasta ahora. Esta sorprendente variación fué objeto de un estudio a fin de detectar qué parámetro era responsable del nuevo comportamiento del sistema, sin que pudiera obtenerse resultado positivo alguno. No obstante a los 4.0 minutos, el color y las lecturas fotométricas coincidían con los valores de la curva de trabajo trazada en un principio, por lo que se decidió proseguir el trabajo, a pesar de estos inconvenientes.

#### III.2.2.4.3.- TRAZADO DE UNA CURVA DE TRABAJO.

Empleando cantidades exactamente medidas de solución standard de As(III) y siguiendo el procedimiento descrito se llevó a cabo el trazado de una curva de calibrado, por representación de los valores medios de las absorbancias ( medidas por triplicado ), para diversos valores de la con centración frente a estos últimos, obteniéndose la gráfica de la Figura 29.

Se comprueba que el sistema sigue la ley de Beer en el intervalo 0.3 - 10.0  $\mu\text{g}$  de As(III) habiendo calculado un coeficiente de extinción molar aparente de  $6.0 \times 10^4$ .

FIGURA 29



Curva de trabajo para la determinación de As  
por el método de Tarumoto y Freiser



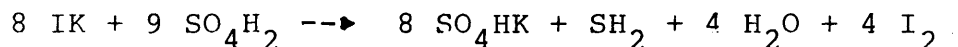
#### III.2.2.4.4.- ESTUDIO DE REDUCTORES.

Según se afirma en la bibliografía utilizada -- (435), es el As(III) el responsable de la catálisis del sistema bromato-yoduro y, no así el As(V), lo que fué confirmado en nuestro caso, mediante adiciones de As(V) a los --- blancos. Esto obliga a que si se trata de determinar el As total en la muestra, o bien en el caso de que el proceso -- de mineralización sea oxidante, como así ocurría en nuestro caso, es necesario introducir en el proceso una fase preliminar, a la propiamente dicha de determinación, consistente en la reducción cuantitativa del As(V) a As(III).

Con este fin, Tarumoto y Freiser (435), recomiendan un tratamiento con formiato sódico al 10 % y IK al 2%, en medio  $\text{SO}_4\text{H}_2$  diluido. Los resultados obtenidos en nuestro caso por aplicación de este método han sido totalmente negativos, de tal manera que cantidades apreciables de As, sometidas al proceso de ataque con mezcla sulfonitricoperclórica ( al final del cual es perfectamente presumible que todo el As presente, estará en su estado superior de oxidación ) y posteriormente al proceso de reducción y medida fotométrica arrojaban resultados apenas superiores a los correspondientes a los blancos.

La razón de la obtención de estos resultados - puede ser, por una parte, la incompleta eliminación del reductor en exceso, que posteriormente afectará el desarrollo del color para la determinación, pero ésto parece poco probable, al menos en teoría, pues el ácido fórmico tiene un punto de ebullición próximo al del agua y por tanto en la fase de ebullición debe eliminarse fácilmente su exceso, y en --- cuanto al yoduro, cuando el volumen de la disolución decrece y la concentración de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  es superior a 10 N se produce

la reacción:



observándose la formación de abundante cantidad de yodo que se elimina por ebullición.

Cabe también, la posibilidad de que el As(III), en ese medio sea reoxidado por el  $\text{I}_2$  desprendido ( aunque ésto es improbable ), o de que forme en el medio y con el yoduro,  $\text{I}_3\text{As}$ , de gran volatilidad y, dado lo prolongado de la evaporación para eliminar todo el yodo, se pierda el As, parcial o totalmente.

Se hicieron pruebas en las que no se sometía el As(III) al proceso de ataque con ácidos, sino que se añadía directamente, una cierta cantidad de solución a la mezcla - de reductores y, tras la fase de ebullición para la eliminación de estos últimos y neutralización de la solución con NaOH, se procedía a la fase de medida, habiéndose obtenido en esta nueva ocasión, resultados idénticos a los anteriores, lo que obligó a descartar la utilidad del método en estas -- condiciones.

Han sido recomendadas otras muchas sustancias - como reductores útiles para el paso de As(V) - As(III) y, - así, recientemente se ha utilizado el zinc metálico en medio 1:1 acético glacial:etanol (540) y, más clásicamente el sulfato de hidrazina (305), y otros como el clorhidrato de hidroxilamina, ácido ascórbico, bisulfito sódico, antimonio -- metálico, etc.

Las experiencias llevadas a cabo con formiato - sódico sin combinar su acción con la del IK en medio sulfúrico, arrojaron resultados ligeramente mejores a los obtenidos

con el método de Tarumoto (435) y el ensayo de control con solución de As(III), suministró resultados ligeramente superiores al 100 %, lo que indica que por ebullición se elimina totalmente el exceso de reductor, pero parece un tanto insuficiente cuando se trata de soluciones procedentes de mineralización, tal y como se vé en la Tabla XXVIII.

TABLA XXVIII

Estudio del método de reducción de As(V) con formiato sódico 10% en medio  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , partiendo de soluciones procedentes de ataque ácido ( $\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{NO}_3\text{H} + \text{ClO}_4\text{H}$ )

n°det.	As(III) añadido ( $\mu\text{g}$ )	As(III) recuperado ( $\mu\text{g}$ )	As(III) recuperado (%)
2	9.3	2.6	28
2	9.3	2.4	26
1	7.7	3.5	45

Como se puede apreciar los resultados son muy -- bajos y poco reproducibles.

En previsión de la eventual utilización de antimonio metálico como reductor se inició un estudio de la posible interferencia del Sb(III), para lo cual se hicieron determinaciones con soluciones conteniendo cantidades de As exactamente medidas, a las que eran añadidas otras cantidades de Sb(III), variables.

Los resultados de esta serie de experiencias se han reproducido en la Tabla XXIX.

TABLA XXIX

Estudio de la interferencia del Sb(III) en la determinación de As(III) por el método de --- Tarumoto y Freiser.

As (III) añadido (µg)	Sb(III) añadido (µg)	Absorbancia teórica para As(III)	Absorbancia observada
6.2	2300	0.098	1.253
0.0	2300	-----	1.400
0.0	23	-----	0.059
0.0	46	-----	0.077
0.0	92	-----	0.075

A la vista de estos datos se debe descartar la posibilidad de utilización del método basado en la reacción:



pues, como se vé, el Sb(III) interfiere aún presente en -- muy pequeñas cantidades en la determinación de As, hasta el punto que, incluso, se planteó la posibilidad de desarrollar un estudio de este mismo sistema de reactivos para la deter-- minación cuantitativa del amfimonio.

Las experiencias llevadas a cabo con sulfato de hidrazina en medio  $\text{SO}_4\text{H}_2$  mostraron el inconveniente de la dificultad de eliminación del exceso de reactivo, ya que, mientras parte de la bibliografía (305) afirma taxativamente que éste se elimina fácilmente por ebullición con  $\text{SO}_4\text{H}_2$  cc, otros autores (541) describen la dificultad e incluso la imposibilidad de esta eliminación, estando nuestra experiencia de acuerdo con esta segunda opinión. Los intentos de eliminación en medio alcalino tampoco resultaron mejores y se concluyó la imposibilidad de utilizar este reactivo con los fines previstos.

#### III.2.2.4.5.- VARIACIONES EN EL SISTEMA.

Durante el transcurso de estas experiencias con distintos reductores, se observó una variación en la cinética del proceso, aún más extraña que la observada con anterioridad, que parecía hacerse ahora extraordinariamente lento, quizá debido a la temperatura ambiente del laboratorio, más baja de lo normal o a alguna de las disoluciones que se venían utilizando hubiera podido descomponerse o contaminarse, lo que no resultaría sorprendente dadas sus bajas concentraciones.

Se pensó en termostatar el proceso para evitar este tipo de variaciones, pero, previamente fueron preparadas nuevas soluciones de los distintos reactivos y se procedió a efectuar unas medidas de control del sistema.

Los resultados de esta medidas son los que se han reproducido en la Tabla XXX.

Determinaciones de control con nuevas diso-  
luciones de los reactivos para la determi-  
nación de arsénico por el método cinético.

Tiempo (min)	Cantidad de As(III) en cada serie (µg)				
	3.1	3.1	6.2	9.3	0.0
4	0.046	0.045	0.050	0.048	0.014 a
5	-----	0.047	-----	-----	----- a
6	0.048	0.048	-----	-----	----- a
7	0.050	-----	-----	-----	----- a
9	0.053	-----	-----	-----	----- a

<sup>a</sup> Los valores representados en estas columnas son los corres-  
pondientes a la absorbancia de las distintas soluciones,  
conteniendo las cantidades de As(III) especificadas, medi-  
a los tiempos indicados.

La Tabla XXX es elocuente, las soluciones alcan-  
zan un cierto color, que, ahora, parece independiente de la  
concentración de As(III) así como del tiempo transcurrido -  
entre su preparación y su lectura fotométrica, lo que está  
en contra del mismo principio del método, en vista de lo --  
cual, y teniendo en cuenta todos los problemas ya observa-  
dos se decidió abandonar definitivamente las experiencias --  
sobre la determinación de As por el método cinético propues-  
to por Tarumoto y Freiser.

#### II.2.2.5.- RESUMEN DE DETERMINACIONES.

La determinación del contenido en arsénico de las muestras de CMC-Na SNIACE S-2000 ha sido, pues, abordada, en el presente trabajo por cinco métodos diferentes, - bien atendiendo a la forma de efctuar la mineralización de las muestras o a la forma de llevar a cabo la determinación propiamente dicha. Estos métodos han sido ~~e~~espectivamente:

- .- Determinación yodimétrica con mineralización mediante la técnica del frasco de oxígeno.
- .- Determinación espectrofotométrica por el método de Vasak y Sedivec ( dietilditiocarbamato de plata +  $\text{AsH}_3$  ), con mineralización mediante la técnica del frasco de oxígeno.
- .- Determinación espectrofotométrica por el método de Vasak y Sedivec, con mineralización de las muestras mediante la mezcla sulfonitricoperclórica.
- .- Determinación espectrofotométrica por el método del azul de molibdeno con mineralización mediante la mezcla sulfo-nitricoperclórica.
- .- Determinación espectrofotométrica por el método cinético de Tarumoto y Freiser, con mineralización mediante la mezcla sulfonitricoperclórica.

De estas cinco alternativas, únicamente la citada en cuarto lugar proporcionó resultados satisfactorios, - tanto en cuanto a sensibilidad, como selectividad, habiéndose encontrado, en las muestras de que se disponía en este - momento concentraciones de arsénico comprendidas en el rango 0.3 - 0.4 ppm, bastante por debajo de lo que las normas internacionales ( sección I.2.3.4.) permiten en este tipo de aditivos alimentarios ( = 3 ppm As ).

### III.2.3.- DETERMINACION DE MERCURIO.

La determinación de Hg en las muestras de CMC -  
fué llevada a cabo mediante varios métodos, todos ellos ba-  
sados en la formación del correspondiente quelato con diti-  
zona.

En primer lugar fué probado el método clásico  
de valoración en medio ácido tamponado a pH = 2.85 con clor-  
hidrato de hidroxilamina como reductor y con AEDT como ---  
complejante. Este método fué aplicado a muestras mineraliza-  
das mediante la técnica del frasco de oxígeno con la que no  
pudieron obtenerse resultados satisfactorios ni reproducí-  
bles.

Se prosiguió el estudio con este mismo método, -  
modificado y siguiendo las normas recomendadas por el A.M.C.  
(450), que utiliza urea y nitrito sódico además de los reac-  
tivos citados anteriormente, que fué aplicado a muestras -  
mineralizadas mediante la mezcla sulfonitricoperclórica, --  
con el que no fué posible la obtención de resultados cuanti-  
tativos, aunque permitió el comprobar que el contenido en  
Hg de las muestras estaba por debajo de 0.1 ppm.

El siguiente paso consistió en aplicar este mis-  
mo método de determinación, pero modificado en el sentido -  
de su utilización como técnica "monocolor", y su aplicación  
a muestras mineralizadas por medio del reactivo Fenton y la  
mezcla sulfonitricoperclórica, método que, en ambos casos,  
arrojó resultados satisfactorios.



III.2.3.1.- DETERMINACION POR EL METODO DEL BICOLOR CON  
DITIZONA, CON MINERALIZACION DE LAS MUESTRAS  
POR MEDIO DE LA TECNICA DEL FRASCO DE OXIGENO.

Las muestras fueron mineralizadas en la forma - descrita en la sección II.3.3.1.a., y el procedimiento experimental seguido con estos mineralizados ha sido el descrito en la sección II.3.3.3.a.

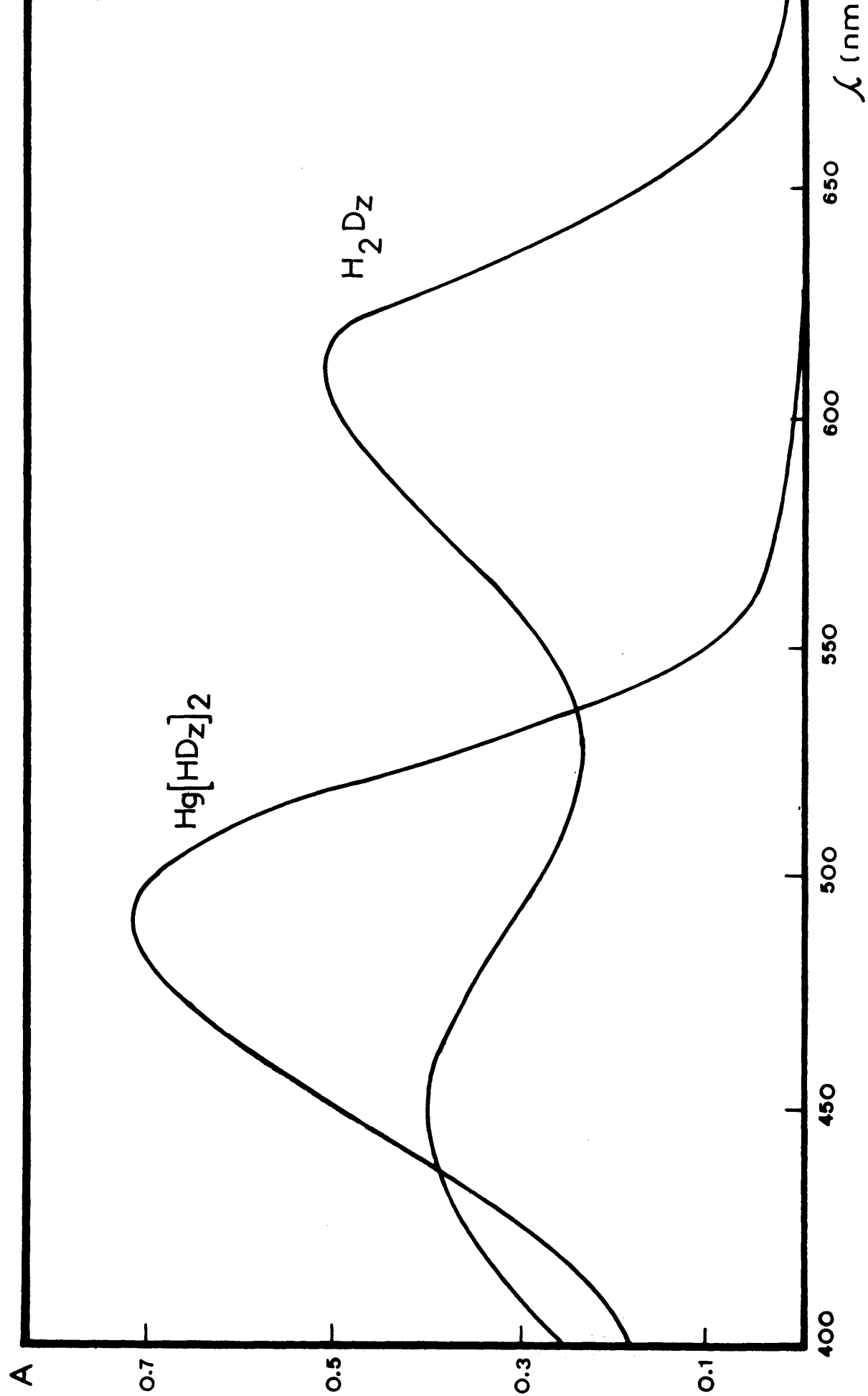
Los estudios realizados en este sentido fueron los siguientes:

III.2.3.1.1.- ESPECTROS DEL COMPLEJO Y LA SOLUCION COMPLE-  
JANTE.

Para el trazado de los correspondientes espectros en la región visible ( 400 - 700 nm ), se prepararon una solución 0.003 % de ditizona en cloroformo y, en las - condiciones descritas ( II.3.3.3.a.) se preparó también una solución clorofórmica de ditizonato de mercurio, partiendo de una cantidad de mercurio ligeramente superior a la estequiométrica, para evitar la presencia de ditizona libre en el extracto final.

Los espectros de estas disoluciones se han re-- presentado en la Figura 30, en la que se vé que el quelato mercúrico en disolución clorofórmica, presenta su único --- máximo de absorción a 496 nm, cuya posición se vé ligeramen te desplazada hacia valores menores de longitud de onda, -- por la presencia de pequeñas cantidades de ditizona (492nm)

FIGURA 30



La absorción de la ditizona en esta región es significativa, por lo que se planteó la necesidad de que su exceso fuera el mismo en todos los casos.

Con este objeto se modificó la técnica experimental que había servido de base a este trabajo (542), consistente en la extracción con sucesivas porciones de solución clorofórmica de ditizona, en el sentido de realizar una única extracción con un exceso de ditizona que asegurase una amplia zona de trabajo en la curva de calibrado.

#### III.2.3.1.2.- ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD DEL DITIZONATO DE MERCURIO CON EL TIEMPO.

Se realizaron en este sentido experiencias consistentes en la formación del complejo mercúrico en las mismas condiciones de la sección anterior, efectuando medidas de su absorbancia a diferentes tiempos con el objeto de estudiar su estabilidad. La solución era mantenida en frigorífico y, en la oscuridad, excepto en el momento de efectuar la medición.

En estas condiciones los valores de absorbancia obtenidos desde el primer momento hasta, incluso, 24 horas después, mostraron que las soluciones orgánicas son perfectamente estables en dichas condiciones.

Las determinaciones fueron efectuadas para diversas cantidades de mercurio y con el mismo exceso de ditizona. Se comprobó asimismo, la estabilidad de la solución madre de ditizona ( 0.05 % ), en refrigerador y oscuridad, que resultó perfectamente utilizable durante algo más de 15 días.

#### III.2.3.1.3.-TRAZADO DE LA CURVA DE CALIBRADO.

Una vez determinada la longitud de onda de trabajo y demás parámetros experimentales, se procedió al trazado de una gráfica de calibrado, por el procedimiento experimental considerado ( II.3.3.3.a.).

Se realizaron así, determinaciones partiendo de cantidades exactas de solución standard de mercurio ( 1.0 -  $\mu\text{g}$  Hg/ml ), cubriendo el rango de cantidades totales 0 - 5  $\mu\text{g}$  Hg(II). Las determinaciones se efectuaron, como mínimo, por triplicado.

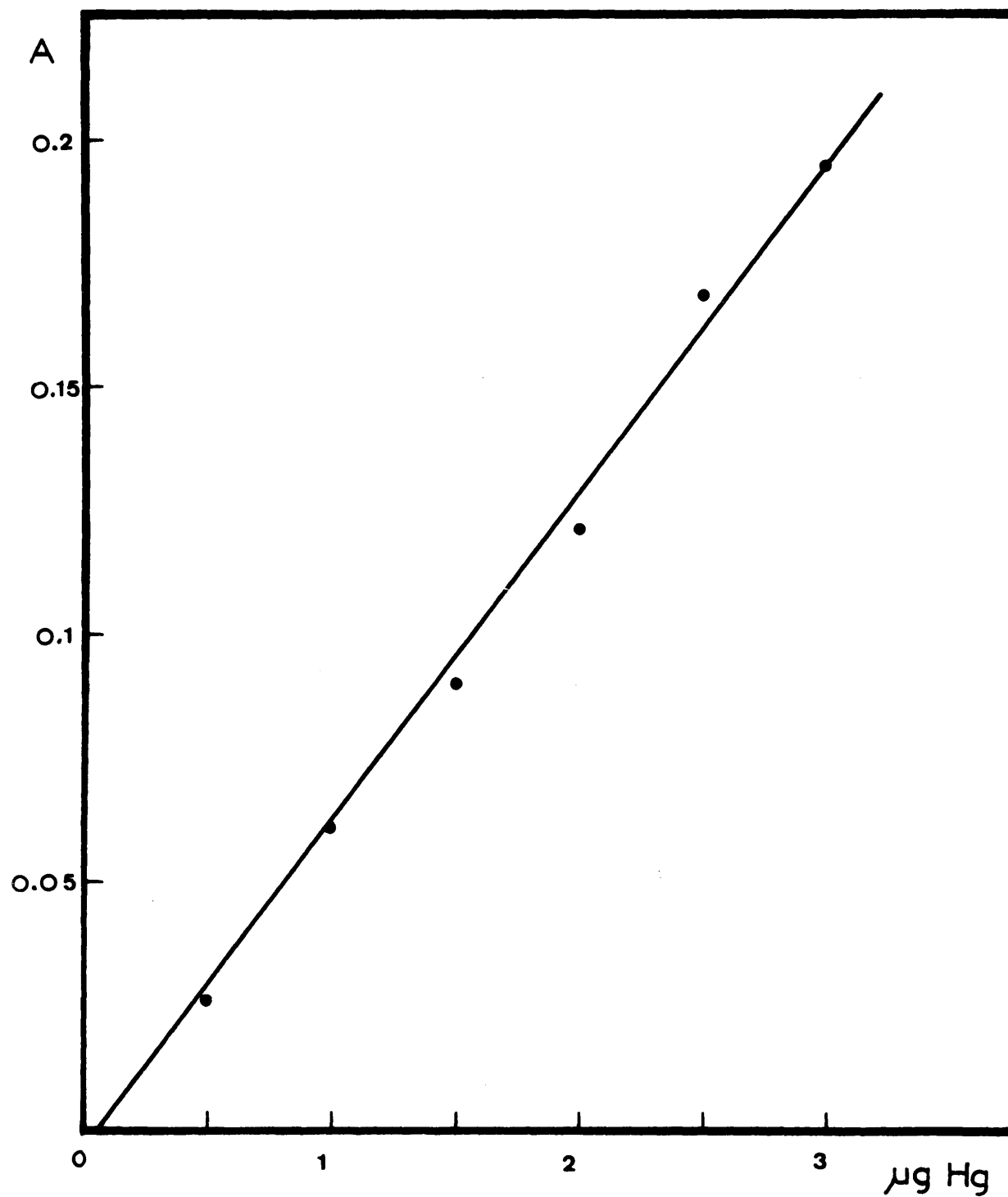
Los resultados obtenidos en estas determinaciones han sido reproducidos en la Tabla XXXI y han sido representados gráficamente en la Figura 31.

De los datos de la Tabla XXXI se observa que a partir de 3  $\mu\text{g}$  de Hg, el sistema presenta insuficiencia de reactivo complejante, por lo que el rango útil del método en las condiciones utilizadas ( adición de 7 ml de ditizona ) es 0 - 3  $\mu\text{g}$  de Hg,

#### III.2.3.1.4.- PUESTA A PUNTO DEL METODO.

La puesta a punto del método de combustión y -- posterior determinación se llevó a cabo por la siguiente -- forma:

FIGURA 31



Curva de calibrado para la determinación de Hg con ditizona por la técnica "bicolor"

Línea de calibrado para la determinación de  
Hg(II) por el método bicolor con ditizona.  
( $\lambda = 496 \text{ nm}$ ; vol. ditizona=7 ml;  $l = 1.0 \text{ cm}$ )

n°det.	Hg(II) ( $\mu\text{g}$ )	Absorbancia	$\bar{A}$	$\bar{A} - \bar{A}_b$
3	0.0	0.071 0.076 0.080	0.075	-----
3	0.5	0.101 0.102 0.097	0.100	0.025
3	1.0	0.137 0.137 0.132	0.135	0.060
3	1.5	0.160 0.163 0.167	0.163	0.088
3	2.0	0.197 0.196 0.196	0.196	0.127
3	2.5	0.219 0.230 0.219	0.223	0.148
3	3.0	0.241 0.244 0.249	0.244	0.269
3	4.0	0.269 0.270 0.272	0.270	0.195
3	5.0	0.280 0.279 0.278	0.279	0.204

Se preparó una disolución de Hg(II) en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1M, que fué estandarizada y, posteriormente diluida hasta conseguir una disolución de 10  $\mu\text{g}$  Hg/ml; 0.2 ml de esta disolución eran depositados en una cápsula de gelatina ( sección II.1.2. ), situada en un soporte de plástico, adaptado a su forma para evitar posibles derramamientos.

Este soporte con las cápsulas llenas de líquido era situado bajo una lámpara de infrarrojo, hasta conseguir su evaporación. Esta operación fue realizada con el objeto de depositar en las cápsulas muy pequeñas cantidades de Hg(II), sin cometer errores importantes.

Sin embargo, los resultados obtenidos según -- esta forma de proceder fueron insatisfactorios, pues al -- evaporarse la solución el residuo final (  $\text{SO}_4\text{H}_2$  ) ataca y carboniza las cápsulas de gelatina. Similares resultados fueron obtenidos cuando la solución fué preparada en  $\text{NO}_3\text{H}$  1 M. En vista de estos resultados se procedió a preparar la disolución en  $\text{H}_2\text{O}$  con unas gotas de ClH.

Las cápsulas , una vez secas, eran almacenadas y envueltas en papel de filtro, soporte en las combustiones ( vease la sección II.1.2. ) realizando la combustión en la forma descrita en la sección II.2.1.a.

Se llevó a cabo otro proceso de forma paralela a éste, pero en este caso, en vez de desecar porciones de solución en cápsulas, la solución se depositaba con una pipeta sobre el papel de filtro que había de ser utilizado en la combustión, y éste se dejaba secar, suspendido por el -- extremo que hacía las veces de mecha, en el interior de un desecador, sobre ácido sulfúrico y, una vez secos, estos papeles eran sometidos a combustión en la misma forma descrita.

TABLA XXXII

Datos de reproducibilidad en combustiones de Hg(II),  
medidas por el método bicolor con ditizona .  
(  $\lambda$  = 496 nm; l = 1.0 cm )

Determinaciones ( n )	Hg(II) ( $\mu\text{g}$ )	Técnica de preparación <sup>a</sup>	Absorbancia	$\bar{A}$	$\bar{A}-\bar{A}_b$	Desviación típica ( S )
4	0.0	A	0.079; 0.076 0.068; 0.070	0.073	----	0.005
12	1.98	A	0.234; 0.181 0.173; 0.191 0.224; 0.239 0.189; 0.166 0.175; 0.178 0.137; 0.128	0.184	0.111	0.038
4	0.0	B	0.080; 0.094 0.103; 0.094	0.092	-----	0.009
8	1.0	B	0.103; 0.094 0.102; 0.087 0.124; 0.097 0.123; 0.116	0.107	0.015	-----
4	3.0	B	0.210; 0.216 0.218; 0.212	0.216	0.124	0.014

a Técnica A, muestra secada en cápsulas de gelatina, Técnica B muestras secadas en papel.



Los resultados obtenidos en estas experiencias se han reproducido en la Tabla XXXII, en la que los datos marcados como A, corresponden a determinaciones efectuadas sobre muestras en cápsulas de gelatina y los marcados como B a determinaciones efectuadas sobre muestras depositadas directamente sobre el papel de filtro de combustión.

Con estos datos y considerando las cantidades recuperadas, los errores cometidos son respectivamente del 13.7 , 203 y 38.2 %, habiéndose tomado en el segundo caso únicamente los valores más aceptables y habiéndose, necesariamente, descartado aquellos que quedaban fuera de la curva de calibrado ( a pesar de lo cual los errores son terribles ( 203 % ) )..

Estos resultados, junto con la extraordinariamente pobre reproducibilidad obtenida ( vease la Tabla --- XXXII ), aconsejaron no proseguir las investigaciones por este camino, pasando a utilizar como medio de mineralización el método de la mezcla sulfonitricoperclórica y como método de determinación el descrito en la sección II.2.3.3.a<sub>2</sub>.

III.2.3.2.- DETERMINACION POR EL METODO DEL BICOLOR CON  
DITIZONA CON MINERALIZACION DE LAS MUESTRAS  
POR MEDIO DE LA MEZCLA SULFONITRICOPERCLORICA.

El procedimiento seguido en estas nuevas experiencias fué el descrito en las secciones II.2.3.1.b. y -- II.2.3.3.a<sub>2</sub>., habiendo constado de las siguientes fases:

#### III.2.3.2.1.- TRAZADO DE LA CURVA DE CALIBRADO.

La curva de calibrado en esta ocasión fué trazada sometiendo a todo el proceso descrito ( sección II.2.3.-3.a<sub>2</sub>. ) cantidades exactamente medidas de solución standard de Hg(II) en el rango 0 - 6 µg. Las determinaciones fueron realizadas por triplicado.

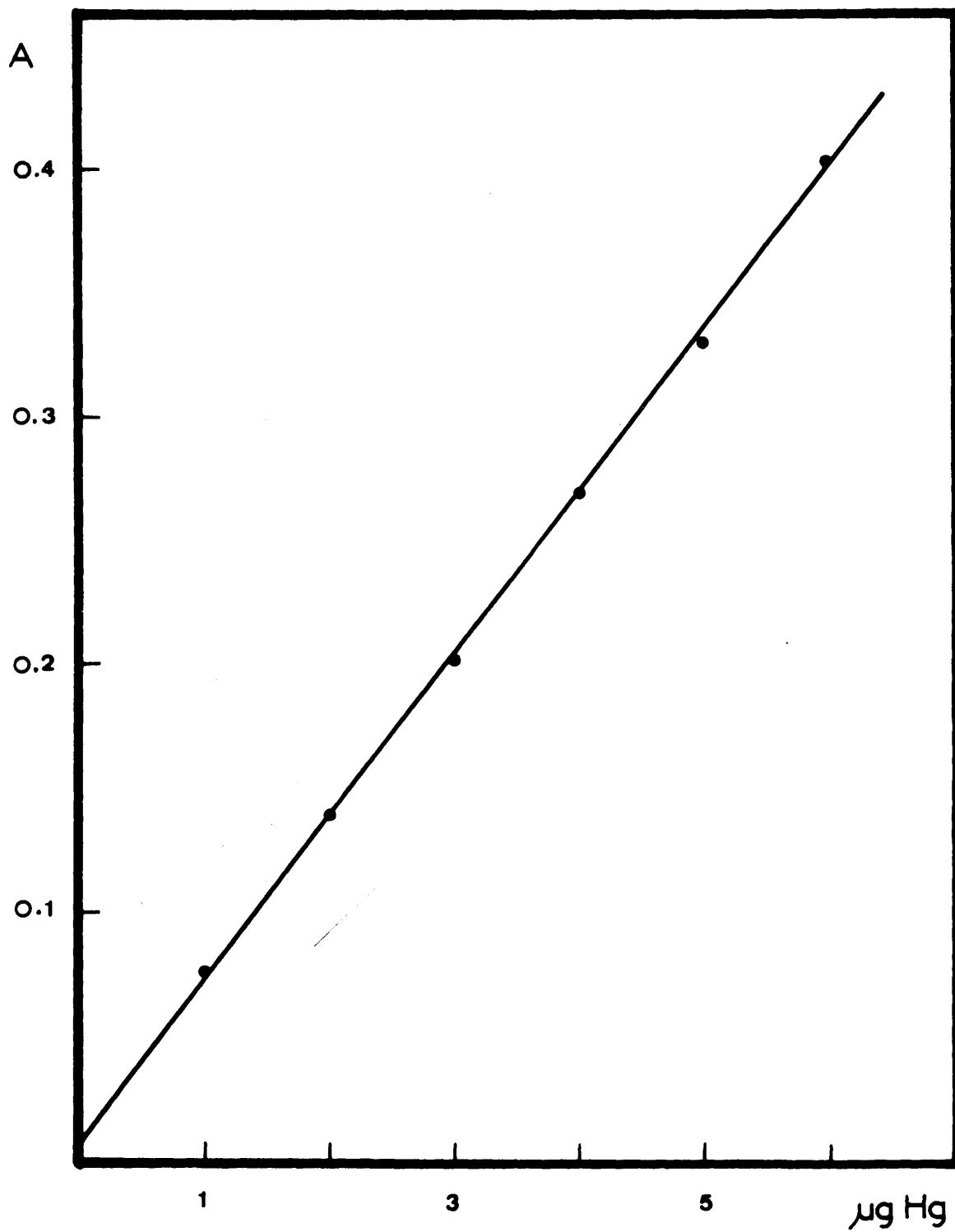
Los resultados se han reproducido en la Tabla - XXXIII y los datos correspondientes han sido representados gráficamente en la Figura 32.

Los valores de absorbancia obtenidos en estas condiciones son superiores a los anteriores y el rango de utilización es más amplio ( 0 - 6 µg de Hg(II) ). El coeficiente de extinción molar calculado en estas condiciones resulta ( para la determinación sobre 5 µg de Hg(II) ), de  $5.3 \times 10^4$ .

#### III.2.3.2.2.- DETERMINACIONES EN CMC-Na.

Se efectuaron en este sentido diversas determinaciones partiendo de 5 g de muestra seca ( CMC-III ) que fueron mineralizadas de acuerdo al procedimiento descrito ( II.3.3.1.b. y II.3.3.3.a<sub>2</sub>. ) que, tras ser neutralizadas cuidadosamente con NaOH, eran enrasadas a 25 ml, tomándose alícuotas variables de estas disoluciones para la subsecuente determinación.

FIGURA 32



Curva de calibrado para la determinación de Hg con ditizona (bicolor)

TABLA XXXIII

Línea de calibrado para la determinación de Hg(II)  
con ditizona por el método bicolor modificado.

( $\lambda$  = 492 nm ; vol. ditizona = 4 ml ; l = 1.0 cm )

n	Hg(II) ( $\mu$ g )	Absorbancia	$\bar{A}$	$\bar{A} - \bar{A}_{\text{blanco}}$
3	0.0	0.260 0.265 0.270	0.265	-----
3	1.0	0.341 0.345 0.341	0.342	0.077
3	2.0	0.406 0.404 0.400	0.405	0.140
3	3.0	0.468 0.467 0.477	0.467	0.202
3	4.0	0.534 0.533 0.537	0.535	0.270
3	5.0	0.589 0.589 0.605	0.594	0.329
3	6.0	0.669 0.677 0.671	0.669	0.404

Las experiencias llevadas a cabo directamente sobre soluciones procedentes de mineralización de muestra, apenas arrojaron valores de absorbancia superiores a los correspondientes a los blancos.

A la vista de estos resultados se efectuó una serie de determinaciones en las que a la muestra mineralizada se le añadieron cantidades exactas de solución standard de Hg(II) y que fueron tratadas en la misma forma descrita.

El objeto de estas determinaciones era comprobar la posible existencia de pérdidas de Hg durante el proceso de mineralización.

Los resultados obtenidos han sido reproducidos en la Tabla XXXIV. Los resultados de esta Tabla muestran claramente que no se producen pérdidas de Hg(II) durante el ataque de las muestras .

Considerando como límite de detección del método utilizado el triple de la desviación típica de los valores correspondientes a los blancos de determinación se obtiene un valor de 0.25 ug de Hg y, un valor del límite de detección relativo para 5 gr de muestra mineralizada de -- 0.1 ppm de Hg.

Lo único que se puede afirmar es, pues, que la muestra ensayada ( CMC-III), contiene menos de 0.1 ppm de Hg(II), lo que aún situandola por debajo de los límites -- permitidos internacionalmente, no constituye sino un valor semicuantitativo, que habría de ser comprobado y perfeccionado el método de obtención en experiencias posteriores.

TABLA XXXIV

Datos de la recuperación del Hg(II)  
adicionado a mineralizaciones de -  
5 g de CMC-Na, por medio de la mez-  
cla sulfonitricoperclórica.

n	CMC-III ( g )	Hg (II) añadido ( $\mu$ g)	Hg (II) recuperado ( $\mu$ g)	$\bar{X}$	$\Delta \%$
4	5.00	1.0	1.00	0.97	-3.1
			0.42 <sup>a</sup>		
			0.97		
			0.95		
4	5.00	2.0	2.07	2.16	+7.4
			2.25		
			2.16		
			2.17		

<sup>a</sup> Valor rechazado.

### III.2.3.3.- DETERMINACION MONOCOLOR CON DITIZONA.

Las muestras fueron mineralizadas en la forma descrita en las secciones III.3.3.1.b. y II.3.3.1.c., (respectivamente con mezcla sulfonitricoperclórica y con el reactivo de Fenton ), habiendo sido el proceso experimental seguido en la determinación, propiamente dicha, el descrito en la sección II.3.3.3.b.

#### III.2.3.3.1.- PUESTA A PUNTO DE LOS METODOS DE MINERALIZACION.

De los dos métodos de mineralización que se iban a utilizar, uno de ellos, el de la mezcla sulfonitricoperclórica, había sido estudiado en experiencias anteriores, por lo que, en esta ocasión se dió por supuesto el -- que no existen pérdidas del contenido en Hg de las muestras y adiciones durante el proceso de ataque.

No ocurría lo mismo con el método del reactivo Fenton, por lo que, y aceptando en un principio las condiciones experimentales para el proceso, descritas en la -- sección II.2.1.c., (  $H_2O_2 + SO_4H_2 + NO_3H + ac.ascórbico + Fe(II)$  ), se inició un estudio en el que fueron preparados blancos de reactivos y blancos con adición de una cierta cantidad de solución standard de mercurio.

El control de estas soluciones fué realizado, -- en esta ocasión, por espectrofotometría y, no por absorción atómica, por no disponer de la lámpara de cátodo hueco apro-

piada, por lo que se sometieron las soluciones al proceso - de determinación descrito en la sección II.3.3.3.b., y que había de ser, el utilizado para las medidas en muestra.

Los resultados de estas experiencias se han resumido en la Tabla XXXV.

TABLA XXXV

Datos del control de recuperación de Hg(II) en ataques por medio del reactivo de Fenton.

CMC-Na (g)	Hg añadido ( $\mu$ g)	Hg recuperado ( $\mu$ g)	Hg recuperado (%)
0.0	3.0	1.51	50.0
0.0	3.0	2.90	97.0
0.0	3.0	2.36	78.6
0.0	3.0	2.44	81.3
5.0	3.0	2.30	77.0

Según puede apreciarse en la Tabla XXXV, excepto dos valores, claramente distanciados, tanto en presencia de muestra como en su ausencia, no es posible recuperar proporciones mayores de un 80 %, cuando el proceso es llevado a cabo en las condiciones establecidas en la sección II.2. 1.c.

Estos valores, aún sin ser satisfactorios, permiten la obtención de resultados en muestra, aceptando, para estos últimos un sesgo de un 20 % aproximadamente por defecto.



Se efectuaron así, algunas medidas sobre la muestra IV, que arrojaron resultados reproducibles, tal y como puede apreciarse en la Tabla XXXVI.

Estos resultados, como posteriormente se verá - ( sección III.2.3.3.3.2. ), son prácticamente concordantes con los que, finalmente, fueron aceptados como definitivos, lo que resulta justificable, considerando las bajas concentraciones de Hg(II), presentes en la muestra y el hecho de trabajar en las proximidades del límite de detección -- del método.

TABLA XXXVI

Determinaciones de Hg(II) en CMC-IV, mineralizada mediante el reactivo de Fenton .

CMC (g)	Hg añadido (µg)	Hg hallado (µg)	Hg hallado <sup>a</sup> (ppm)
5.00	0.0	0.31	0.06
5.00	0.0	0.29	0.06
5.00	3.0	2.30	----
10.00	0.0	0.61	0.06
10.00	0.0	0.62	0.06

<sup>a</sup> los valores correspondientes a las determinaciones en blanco han sido restados.

Algunos autores y principalmente, Archer (202)- han propuesto como vía de mineralización de muestras orgánicas para la determinación de Hg, la utilización de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  y  $\text{NO}_3\text{H}$  y, en las últimas etapas, oxidación por  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pero --- adicionando pequeñas cantidades de selenio metálico, con el fin de evitar pérdidas en el contenido en Hg de las muestras durante el ataque. El método de Archer, fué aceptado y recomendado para el análisis de residuos de pesticidas en alimentos, por el Subcomité correspondiente del Analytical ---- Methods Committee (203).

Se pensó, por tanto, en probar una nueva alternativa particular para el caso del Hg, consistente en la -- adición de una pequeña cantidad de selenio metálico, tanto a los blancos, como a las muestras y, estudiar las proporciones en las que el Hg(II) era recuperado, por este medio.

Los ensayos de control arrojaron valores de la recuperación, tanto en presencia de muestra, como en su ausencia del orden del 90%, con buena reproducibilidad, observándose así mismo, que la presencia de selenio en las mezclas de ataque no supone variación alguna en cuanto al desarrollo del proceso de ataque y mineralización de las muestra, aumentando los blancos correspondientes de forma casi insignificante.

En estas nuevas condiciones y, aunque la recuperación del elemento no es, tampoco, cuantitativa, se ha considerado, sin embargo, que la adición de selenio metálico, supone cierta ventaja en lo que a la recuperación del elemento se refiere, no introduciéndose en el proceso, por el contrario, ningún inconveniente ni complicación adicional, por lo que se decidió el efectuar todas las determinaciones subsiguientes en presencia de este elemento.

### III.2.3.3.2.- PUESTA A PUNTO DEL METODO DE DETERMINACION.

La selección de la longitud de onda óptima para las medidas fué establecida en experiencias anteriores --- ( sección III.2.3.1.1. ) aunque, no obstante, en esta ocasión se volvieron a trazar los espectros de la solución de ditizonato de mercurio y la de ditizona, en cloroformo, obteniéndose en las nuevas condiciones de determinación monocolor, el máximo para el quelato a la longitud de onda de -- 498 nm .

El siguiente punto estudiado, fué el procedimiento de destrucción de la ditizona, en el trabajo con la técnica monocolor.

Las opciones existentes sobre este punto eran, la recomendada por Marczenko (331), consistente en la agitación con solución diluida de amoníaco, y la utilización del tampón borato de pH 11.3, aplicado en el caso del zinc con excelentes resultados ( sección III.2.4.2.).

Las experiencias llevadas a cabo, en este sentido, consistieron en comparar las lecturas fotométricas de soluciones clorofórmicas de ditizona obtenidas en condiciones en las que a una misma cantidad de solución standard de Hg(II), se añadía una cantidad de ditizona ligeramente inferior a la estequiométrica, de forma que, no restase al final de la fase de agitación, prácticamente nada de ditizona libre, con lo que la solución así obtenida era, por tanto, una disolución de ditizonato de mercurio. Dos de estas disoluciones, así preparadas, una vez extraídas, fueron sometidas a agitación, respectivamente, con solución amoniacal diluida ( 1 gota de  $\text{NH}_3$  cc, llevada a 25 ml con agua ) y con tampón

pH 11.3 de borato, mientras que la absorbancia de la tercera disolución era medida, sin ningún tipo de tratamiento.

El objetivo de estas experiencias, no era precisamente el observar la eficacia de ambas disoluciones - alcalinas con respecto a la destrucción de la ditizona libre, sobradamente reconocida, sino, por el contrario, --- comprobar que durante el proceso citado, el ditizonato de mercurio no era destruido junto con la ditizona, o en que proporción podría serlo.

Los resultados obtenidos en estos estudios, de mostraron que, el ditizonato de mercurio resiste perfectamente la acción de las disoluciones alcalinas, pero los resultados en el caso de la utilización de la solución de -- amoniaco, aparecían menos reproducibles y el proceso era - más lento, precisando de un mayor número de etapas de agitación, cuando las cantidades de ditizona eran considerables por lo que se determinó la utilización de la solución re-- guladora de borato, como alternativa válida para la destrucción de la ditizona en las experiencias subsiguientes.

Se efectuaron, asimismo, estudios sobre los reactivos a utilizar y particularmente con respecto al cloroformo, estas experiencias demostraron que no existe gran diferencia entre utilizar cloroformo de importación o reactivos de fabricación nacional, por lo que se adoptó esta segunda - alternativa, que supone abaratar considerablemente el procedimiento de análisis. Sin embargo, se observó que existe una apreciable diferencia entre utilizar una u otra marca del --- reactivo. Las experiencias en nuestro caso se efectuaron con cloroformo Panreac y cloroformo Probus, obteniéndose con el primero los mayores valores de absorbancia por lo que, en -- adelante fué el elegido, pero resulta necesario resaltar que si bien las diferencias no son demasiado marcadas, no resulta

posible el intercambiar de forma arbitraria el uno por el otro, de tal manera que sea cual sea el reactivo utilizado, deben proseguirse las experiencias siempre con el mismo - reactivo, observándose en caso contrario variaciones suficientes como para hacer inutilizable la curva de calibrado trazada.

#### III.2.3.3.2.1.- TRAZADO DE LA GRAFICA DE CALIBRADO.

Una vez seleccionada la longitud de onda óptima de medida y establecidos los parámetros experimentales - en condiciones óptimas, se procedió al trazado de la gráfica de calibrado correspondiente, sometiendo para ello cantidades exactamente medidas de la solución standard de Hg ( 1  $\mu\text{g}$  / ml ), diluidas a 10 ml con solución de ClH 0.1 N, al proceso de extracción-determinación descrito en la sección II.3.3.3.b.

Las determinaciones fueron efectuadas por triplicado, aceptándose el valor medio en cada caso, como definitivo, en el rango 0 - 6  $\mu\text{g}$  de Hg(II).

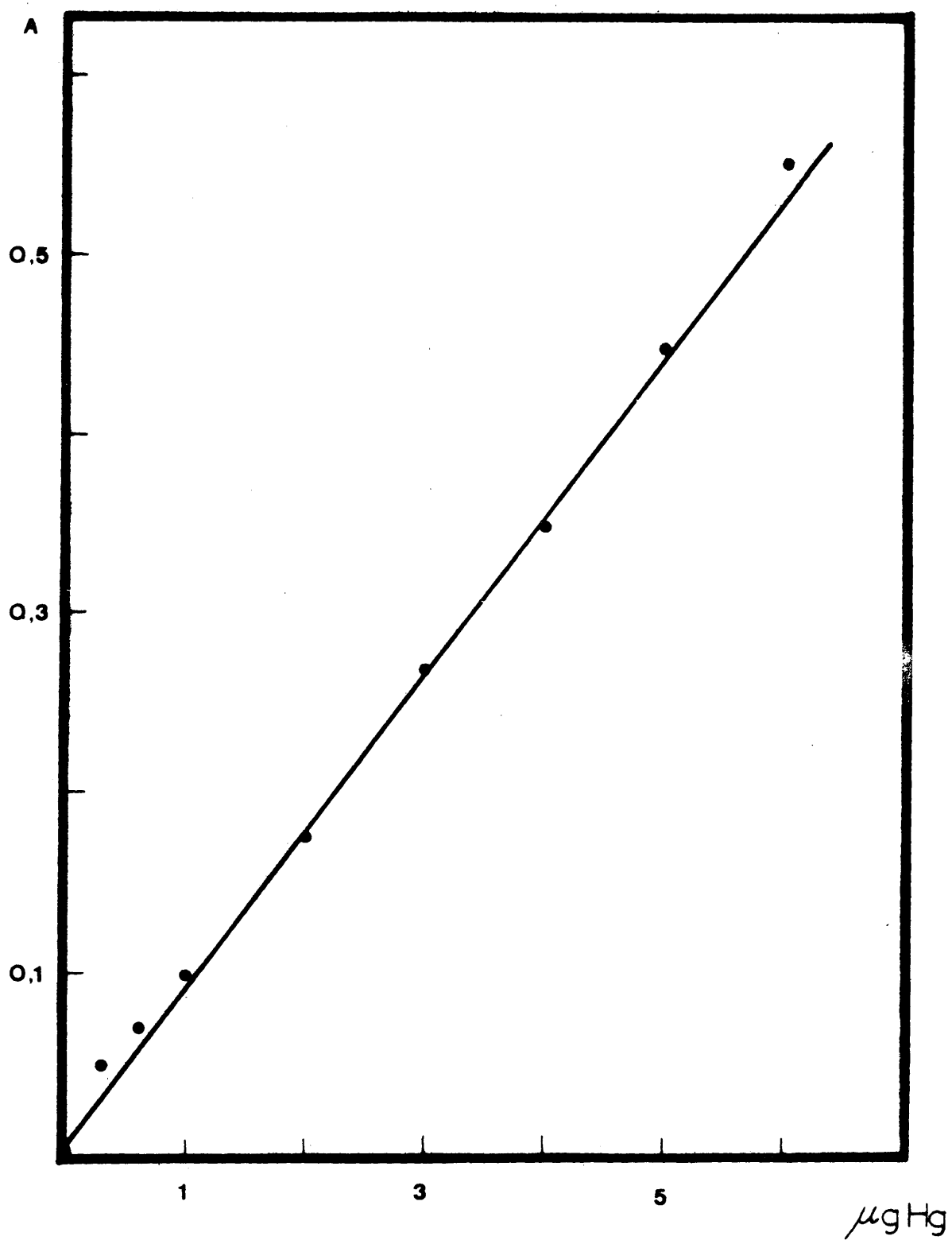
Los resultados numéricos de estas determinaciones se ofrecen en la Tabla XXXVII y, los valores correspondientes a la resta de los resultados para las determinaciones en blanco han sido representados gráficamente frente a las cantidades absolutas de Hg(II), en la Figura 33, en la que se observa una buena concordancia con la ley de Beer y una sensibilidad y límite de detección francamente satisfactorios.

TABLA XXXVII

Datos de la gráfica de calibrado para la  
determinación de Hg(II) con ditizona por  
el método monocolor ( $\lambda = 498 \text{ nm}$ ; vol.de  
ditizona = 4.0 ml;  $l = 1.0 \text{ cm}$  )

det. (n)	Hg(II) ( $\mu\text{g}$ )	Absorbancia	$\bar{A}$	$\bar{A} - \bar{A}_{\text{blanco}}$
3	0.00	0.142 0.164 0.146	0.150	-----
3	0.30	0.199 0.200 0.200	0.200	0.050
3	0.60	0.225 0.217 0.215	0.219	0.069
3	1.00	0.253 0.246 0.255	0.250	0.100
3	2.00	0.325 0.320 0.330	0.325	0.175
3	3.00	0.428 0.405 0.420	0.418	0.268
3	4.00	0.498 0.495 0.500	0.498	0.348
3	5.00	0.598 0.590 0.605	0.598	0.448
3	6.00	0.702 0.700 0.700	0.700	0.550

FIGURA 33



Curva de calibrado para la determinación monocolor de Hg con ditizona

El coeficiente de extinción molar aparente, calculado para las determinaciones con 3.00 µg de mercurio, -- resulta :

$$\epsilon = 7.6 \times 10^4 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

#### III.2.3.3.2.2.- ESTUDIO DE INTERFERENCIAS.

Tal y como se ha discutido en la sección II.3.3., diversos elementos pueden ser coextraídos junto con el ditizonato de mercurio, en las condiciones óptimas para la ex--tracción de este último.

Se efectuaron en nuestro caso, una serie de experiencias en las que se comparaban los resultados obtenidos para 3.0 µg de Mercurio, medidos en las condiciones descritas y para esta misma cantidad de Hg(II), a la que eran adicionadas cantidades crecientes de diversos cationes metálicos. Los elementos estudiados, en este sentido, han sido --- Fe(III), Ni(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), Bi(III) y Mn(II), cationes que, bien por sus proporciones ( caso concreto del Fe(III) en los ataques por medio del reactivo Fenton ), o por sus características , y según los datos de Iwantscheff (332), pueden influir significativamente en el proceso de determinación colorimétrica del mercurio con ditizona.



### III.2.3.3.2.2.1.- ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL ION Fe(III).

El primero de los elementos investigado, fué - el Fe(III), debido a que este ión se encuentra presente en las soluciones procedentes de mineralización por medio del reactivo Fenton en cantidades considerables.

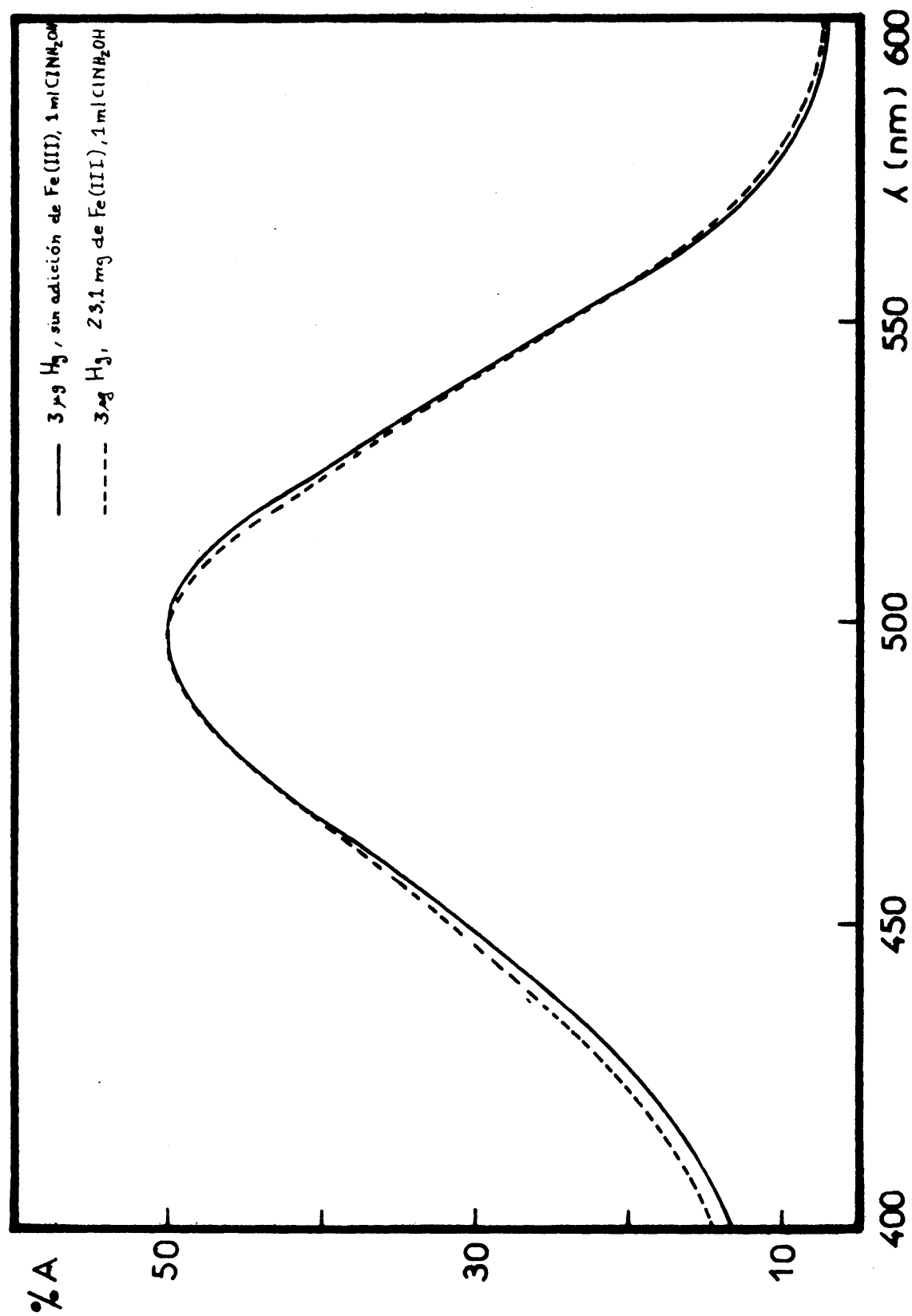
Dado que se había de trabajar a pH francamente ácido no existe la posibilidad de precipitación del hidróxido y, por otra parte, el Fe(III) no forma ditizonatos, por lo que era únicamente previsible un efecto oxidante sobre la ditizona por parte del elemento.

Se realizaron, en este sentido, experiencias - en las que se sometían a extracción cantidades fijas de -- Hg(II) ( 3.0  $\mu$ g ) y una cantidad fija de Fe(III) ( 23.1 mg) ligeramente superior a la propia de los ataques mediante - el reactivo Fenton, y diversas cantidades de solución de - clorhidrato de hidroxilamina.

Las soluciones obtenidas en estas condiciones, fueron medidas fotométricamente y sus espectros han sido - reproducidos en la Figura 34.

Tal y como se vé en la Figura, prácticamente - no existe interferencia debida a la presencia de Fe(III), en las proporciones consideradas, no siendo, por tanto necesaria una cantidad superior a 1.0 ml de solución de clorhidrato de hidroxilamina ( esta era la cantidad normalmente utilizada ), pues, sin duda, la acción del reductor es ayudada por el AEDT y el resto de los complejantes introducidos en el medio. Se concluyó, pues, que el método es per--fectamente aplicable a los mineralizados procedentes de -- ataque por medio del reactivo Fenton.

FIGURA 34



Estudio de la interferencia del ión  $\text{Fe(III)}$  sobre la determinación de Hg

### III.2.3.3.2.2.2.- ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL ION Ni(II).

Se partió para este estudio de una solución de 2000 ppm de  $(\text{NO}_3)_2\text{Ni}$ .

El esquema de las experiencias fué el mismo - realizado en el caso del Fe y otros estudios similares - a lo largo de esta memoria, esto es, una cantidad fija de Hg era extraída junto con cantidades crecientes del ión investigado, midiendo espectrofotométricamente y, en las -- mismas condiciones establecidas para la curva de calibrado, calculando, a partir de estas medidas la cantidad aparente de Hg(II), recuperada.

Los resultados correspondientes al estudio con el ión Ni(II), se han reproducido en la Tabla XXXVIII.

De los datos de esta Tabla puede deducirse -- fácilmente que el Ni(II), incluso en proporciones 500 veces superiores a la cantidad considerada de mercurio, no influye en la determinación de este último, en las condiciones, aquí, establecidas.

TABLA XXXVIII

Estudio de la influencia del ión Ni(II) sobre la  
determinación monocolor de Hg(II) con ditizona.

( $\lambda$  = 498 nm ; vol. H<sub>2</sub>Dz = 4.0 ml; l = 1.0 cm)

Hg(II) puesto ( $\mu$ g)	Ni(II) añadido ( $\mu$ g)	relación	Hg(II) recuperado <sup>a</sup> ( $\mu$ g)
3.0	30	1:10	2.9
3.0	150	1:50	3.0
3.0	1500	1:500	3.0

<sup>a</sup> los valores correspondientes a las determinaciones en blanco han sido restados.

#### III.2.3.3.2.2.3.- ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL IÓN Cu(II).

Según la bibliografía (331), es éste el ión que mayor influencia interferente puede ejercer sobre el sistema.

Experiencias similares a las anteriores fueron realizadas partiendo de una solución  $10^{-2}$  M de SO<sub>4</sub>Cu. Los resultados de esta experiencias han sido reproducidos en la Tabla XXXIX.

TABLA XXXIX

Estudio de la influencia del ión Cu(II) sobre  
la determinación monocolor de Hg(II) con diti-  
zona (  $\lambda$  = 498 nm; vol.H<sub>2</sub>Dz =4.0ml; l=1.0cm)

Hg(II) puesto ( $\mu$ g)	Cu(II) añadido ( $\mu$ g)	relación	Hg(II) recuperado <sup>a</sup> ( $\mu$ g)
3.0	3.0	1:1	3.0
3.0	15.0	1:5	3.0
3.0	30.0	1:10	3.2
3.0	150.0	1:50	3.6
3.0	300.0	1:100	4.0

<sup>a</sup> los valores correspondientes a las determinaciones en blanco han sido restados.

Tal y como puede apreciarse en esta Tabla, el Cu(II) no manifiesta interferencia en proporciones inferiores a 50:1 con respecto al Hg(II), produciendo resultados por exceso a partir de estas proporciones.

No son probables en las muestras consideradas, cantidades de Cu de este orden o superiores, por lo que no se tomaron precauciones en este sentido. No obstante, y en el caso de manejar muestras con alto contenido en este elemento, la extracción del Hg(II) puede ser efectuada en forma selectiva, realizando la extracción con cantidades de ditizona suficientemente pequeñas o mediante una extracción previa del Cu con ditizona, complejando el Hg(II) con yoduro o bromuro (331).

#### III.2.3.3.2.2.4.- ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL ION Pb(II).

El estudio se realizó, partiendo de una solución de óxido de plomo conteniendo 0.9991 mg / ml del elemento.

Los resultados obtenidos se han reproducido en la Tabla XL.

TABLA XL

Estudio de la influencia del ión Pb(II) sobre la determinación monocolor de Hg(II) con ditizona ( $\lambda = 498 \text{ nm}$ ; vol.  $\text{H}_2\text{Dz} = 4.0 \text{ ml}$ ;  $l = 1.0 \text{ cm}$ )

Hg (II) puestos ( $\mu\text{g}$ )	Pb(II) añadidos ( $\mu\text{g}$ )	relación	Hg (II) recuperado <sup>a</sup> ( $\mu\text{g}$ )
3.0	30.0	1:10	3.3
3.0	150.0	1:50	3.4
3.0	300.0	1:100	3.4

<sup>a</sup> los valores correspondientes a las determinaciones en blancos han sido restados.

En este caso se observa un curioso sesgo que - parece independiente de la concentración del ión Pb(II), - presente en el medio, pero necesario de considerar en muestras con alto contenido en este elemento.

### III.2.3.3.2.2.5.- ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LOS IONES

Co(II), Cd(II), Bi(III) y Mn(II).

Estudios similares a los anteriores fueron realizados para cantidades variables de iones Co, Cd, Bi y Mn, cuyos resultados se han reunido en la Tabla XLI.

TABLA XLI

Influencia de los iones Co, Cd, Bi y Mn aislada<sub>mente</sub>, sobre la determinación monocolor de Hg(II) con ditizona ( $\lambda = 498\text{nm}$ ; vol.H<sub>2</sub>Dz=4.0ml; l=1.0cm)

Hg(II) puesto ( $\mu\text{g}$ )	Elemento estudiado	Cantidad añadida ( $\mu\text{g}$ )	relación	Hg(II) recuperado <sup>a</sup> ( $\mu\text{g}$ )
3.0	Co(II)	30.0	1:10	2.8
3.0	Co(II)	150.0	1:50	3.0
3.0	Cd(II)	30.0	1:10	3.0
3.0	Cd(II)	150.0	1:50	3.4
3.0	Bi(III)	30.0	1:10	3.0
3.0	Bi(III)	150.0	1:50	3.6
3.0	Mn(II)	30.0	1:10	3.2
3.0	Mn(II)	150.0	1:50	3.2

<sup>a</sup> los valores correspondientes a las determinaciones en blanco han sido restados.

Tal y como se vé en la Tabla anterior ninguno de los cationes investigados manifiesta un efecto interferente significativo sobre la determinación del Hg(II), en las condiciones establecidas, en proporciones bajas que, lógicamente, de existir en las muestras son las únicas probables, por lo que, la validez del método de determinación considerado para la determinación de las posibles trazas de Hg(II) contenidas en las muestras de carboximetilcelulosa sódica, fué admitida.

#### III.2.3.3.3.- DETERMINACIONES EN CMC-Na.

Se disponía en este momento de dos muestras de CMC-Na numeradas como IV y V, en las que fueron realizadas las correspondientes determinaciones, tras secarlas en la forma descrita en la sección II.1.4.

##### III.2.3.3.3.1.- MUESTRAS MINERALIZADAS CON MEZCLA SULFO NITRICOPERCLORICA.

Las muestras fueron mineralizadas en la forma descrita en la sección II.3.3.1.b., y los mineralizados, una vez neutralizados y fríos, fueron sometidos al proceso de determinación descrito en la sección II.3.3.3.b.

Los resultados obtenidos para las muestras IV y V, respectivamente han sido reflejados en las Tablas XLII y XLIII.



TABLA XLII

Determinaciones de Hg(II) en CMC-IV, mineral  
lizada con mezcla sulfonitricoperclórica.

CMC (g)	Hg hallado (µg)	Hg hallado <sup>a</sup> (ppm)
5.00	0.30	0.06
5.00	0.45	0.09
5.00	0.45	0.09

<sup>a</sup> los valores correspondientes a las determinaciones en blanco han sido restados.

TABLA XLIII

Determinaciones de Hg(II) en CMC-V, mineraa  
zada con mezcla sulfonitricopérclórica.

CMC (g)	Hg hallado (µg)	Hg hallado <sup>a</sup> (ppm)
5.00	0.30	0.06
5.00	0.29	0.06
5.00	0.60	0.12 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> los valores correspondientes a las determinaciones en blanco han sido restados.

<sup>b</sup> valor rechazado.

Las muestras de CMC-Na analizadas contienen pues:

CMC-IV = 0.08 ppm de Hg; CMC-V = 0.06 ppm de Hg

III.2.3.3.3.2.- MUESTRAS MINERALIZADAS CON EL REACTIVO DE FENTON.

TABLA XLIV

Determinaciones de Hg(II) en CMC-IV minera  
lizada por medio del reactivo Fenton.

CMC (g)	Hg hallado ( $\mu$ g)	Hg hallado <sup>a</sup> (ppm)
5.00	0.30	0.06
5.00	0.61	0.12
5.00	0.15	0.03
10.00	0.50	0.05
10.00	0.60	0.06
10.00	0.72	0.07

<sup>a</sup> los valores correspondientes a las determinaciones en blanco han sido restados.

Las muestras fueron mineralizadas en la forma -- descrita en la sección II.3.3.1.c., y las soluciones mineralizadas, una vez frías, fueron sometidas al proceso de deter<sub>minación</sub> descrito en la sección II.3.3.3.b.

Los resultados obtenidos para las muestras analizadas ( CMC-IV y V ), han sido reproducidos en las Tablas XLIV y XLV.

Con los datos de la Tabla XLIV se obtienen los siguientes parámetros estadísticos:

Std. Desv. = 0.03 ppm

Max. Desv. = 0.05 ppm

El contenido de la muestra IV, es pues de 0.065  $\pm$  0.030 ppm de Hg.

TABLA XLV

Determinaciones de Hg(II) en CMC-V, mineralizada por medio del reactivo de Fenton.

CMC (g)	Hg hallado ( $\mu$ g)	Hg hallado <sup>a</sup> (ppm)
5.00	0.30	0.06
5.00	0.32	0.06
5.00	0.20	0.04
10.00	0.60	0.06
10.00	0.70	0.07
10.00	1.15	0.11

<sup>a</sup> los valores correspondientes a las determinaciones en blanco han sido restados.

La desviación standard calculada a partir de estos datos ( Tabla XLV ):

Std. Desv. = 0.02 ppm

Max. Desv. = 0.04 ppm

El contenido en Hg de la muestra V se sitúa -  
pues en:  $0.067 \pm 0.023$  ppm de Hg

#### III.2.3.4.- RESUMEN DE DETERMINACIONES.

La determinación del contenido en Hg de las --  
muestras de CMC-Na, tal y como ha sido expuesto en seccio-  
nes anteriores, fué abordado por cuatro vías diferentes, -  
como han sido :

- .- Determinación espectrofotométrica bicolor con ditizona sobre muestras mineralizadas por medio de la técnica - del frasco de oxígeno.
- .- Determinación espectrofotométrica bicolor con ditizona sobre mineralizados obtenidos por medio de la mezcla - sulfonitricoperclórica.
- .- Determinación espectrofotométrica monocolor con ditizona sobre muestras mineralizadas con mezcla sulfonitricoper- clórica.

.- Determinación espectrofotométrica monocolor con ditizona sobre muestras mineralizadas por medio del reactivo Fenton.

De estas cuatro alternativas, la primera fué --- abandonada debido a la pobre reproducibilidad obtenida y la segunda no proporcionó, sino resultados semicuantitativos, -- habiendo proporcionado resultados satisfactorios las dos --- últimas. Todos estos resultados han sido reunidos en forma comparativa en la Tabla XLVI.

TABLA XLVI

Resumen comparativo de los resultados obtenidos para la determinación de Hg en muestras de CMC-Na.

Método de mineralización <sup>a</sup>	Método de determinación <sup>b</sup>	Muestra	Hg hallado (ppm)
F.Ox.	Bicolor ditizona	---	----
S.N.P.	Bicolor ditizona	III	≤ 0.1
S.N.P.	Monocolor con ditizona	IV	0.08
		V	0.06
Fenton	Monocolor con ditizona	IV	0.06 <sub>5</sub>
		V	0.06 <sub>7</sub>

<sup>a</sup> F.Ox. = frasco de oxígeno (II.2.1.a.); S.N.P. = mezcla sulfonitricoperclórica ( II.2.1.b.); Fenton = reactivo de Fenton ( II.2.1.c. y II.3.3.1.c. ).

<sup>b</sup> Bicolor ditizona ( II.3.3.3.a<sub>1</sub>. y II.3.3.3.a<sub>2</sub> ); Monocolor ditizona ( II.3.3.3.b. ).

El método monocolor resulta, por tanto, apropiado para los fines previstos, pudiendo ser mineralizada la muestra por cualquiera de los métodos considerados, aunque la utilización del reactivo Fenton, supone un ahorro considerable de tiempo y no resulta necesaria la fase de neutralización de los mineralizados, siempre incomoda e ineludible en el caso de utilizar la mezcla sulfonitricoperclórica.

### III.2.4.- DETERMINACION DE ZINC.

Para la determinación del contenido en zinc de las muestras de CMC-Na, fué utilizada su reacción con ditizona y la extracción del quelato formado en condiciones selectivas, en disolventes orgánicos, midiendo fotométricamente el color de las disoluciones producidas.

La reacción con ditizona se utilizó en dos variantes de las técnicas descritas en la sección I.6.1.4.1.; concretamente la técnica del monocolor y la de valoración fotométrica extractiva. En el primer caso fueron probadas dos alternativas en cuanto al medio acuoso establecido con miras a conseguir la extracción selectiva del elemento. -- Con respecto al segundo método se probó la misma técnica aplicada a mineralizados procedentes de dos procedimientos diferentes de ataque, la mezcla sulfonitricoperclórica y el reactivo Fenton.

Los resultados obtenidos en estas experiencias son expuestos a continuación.

#### III.2.4.1.- DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA CON DITIZONA POR EL METODO DE MARCZENKO.

El método seguido en esta ocasión fué el descrito en las secciones II.3.4.1.a., y II.3.4.3.a., respectivamente para la mineralización y determinación del zinc en -- las muestras.

#### III.2.4.1.1.- ESPECTROS DE LA DITIZONA Y DEL DITIZONATO DE ZINC.

En primer lugar se realizó el registro de los espectros en la región visible ( 350 - 700 nm ), para la solución de extracción de ditizona y el ditizonato de Zn, obtenido por reacción de un exceso del ión metálico frente a una pequeña cantidad de solución de ditizona en tetracloruro de carbono, utilizando células de 1.0 cm de paso óptico. Los correspondientes espectros así obtenidos han sido reproducidos en la Figura 35, a la vista de los que se seleccionó la longitud de onda de 538 nm, para todas las subsiguientes determinaciones. Se calcularon a partir de los mismos, también, los parámetros de sensibilidad -- del método ( coeficiente de extinción molar aparente =  $1.2 \times 10^5 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  ; absortividad específica = 1.98; sensibilidad Sandell = 0.0005 ).

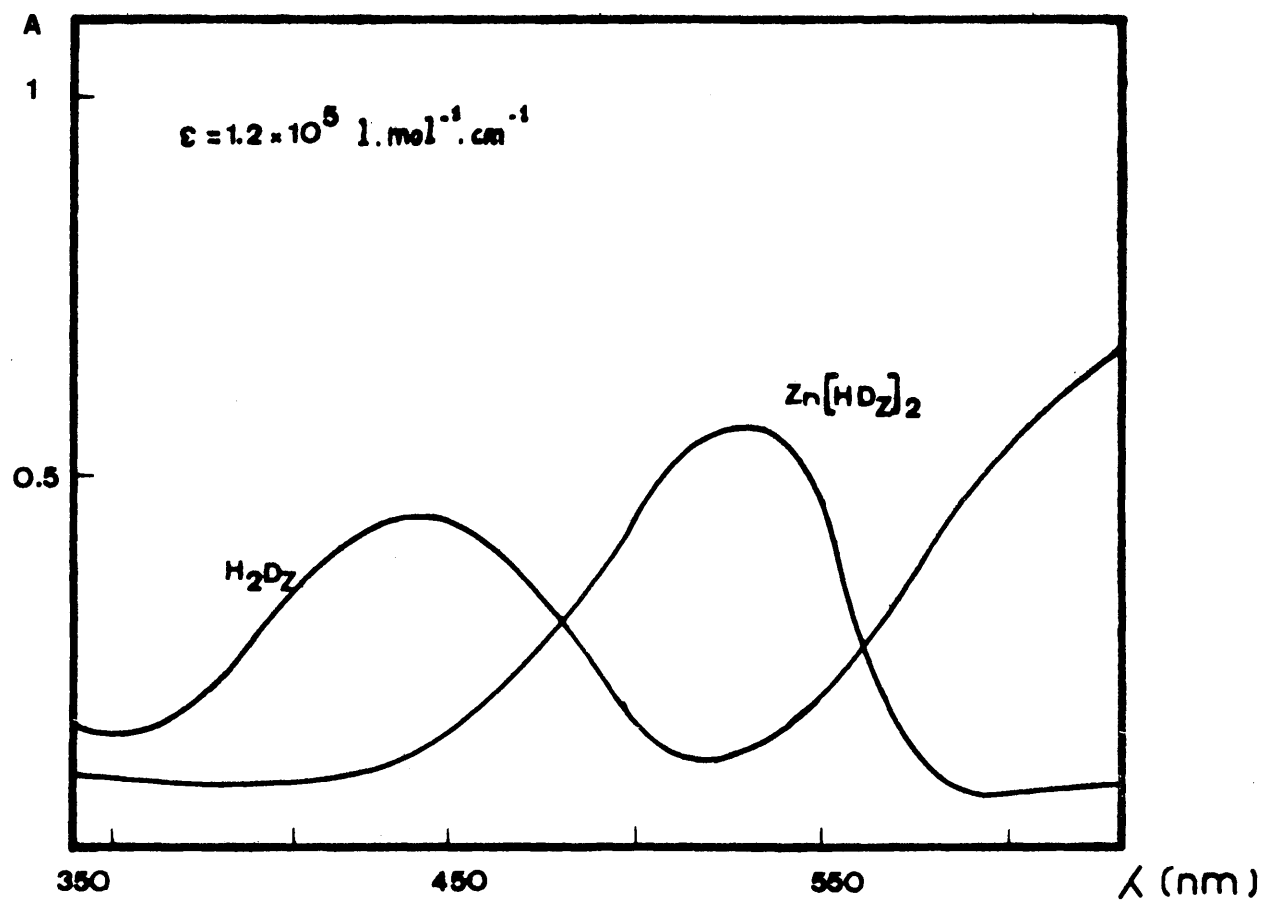
Vemos pues, que el método es extraordinariamente sensible en estas condiciones a la longitud de onda máxima de 538 nm.

#### III.2.4.1.2.- TRAZADO DE LA GRAFICA DE CALIBRADO.

Una vez seleccionada la longitud de onda de -- trabajo y en las condiciones descritas ( sección II.3.4.3. a. ), se procedió al trazado de la gráfica de trabajo, empleando cantidades exactamente medidas de solución standard de Zn(II), comprendidas entre 0.3 - 4.0 µg. El volumen final en todas las determinaciones era de 5 ml. Las medidas fueron llevadas a cabo por duplicado, como mínimo.



FIGURA 35



La gráfica de trabajo, así obtenida, se ha representado en la Figura 36, y los datos numéricos para su construcción se hallan en la Tabla XLVII.

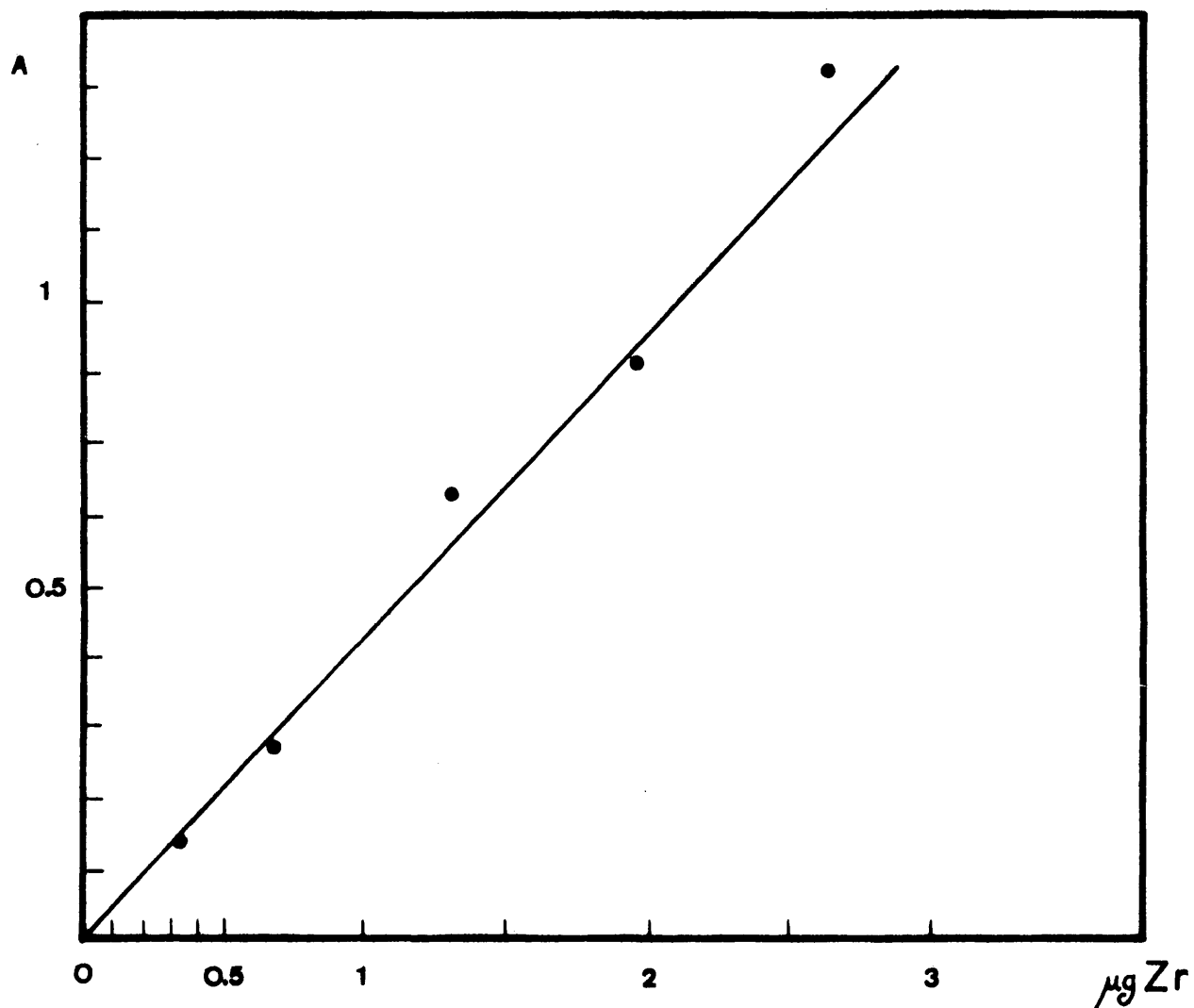
TABLA XLVII

Trazado de la gráfica de trabajo en la determinación de Zn por el método espectrofotométrico de Marczenko ( $\lambda = 538 \text{ nm}$ ; vol. final en todas las det. = 5.0 ml; referencia =  $\text{Cl}_4\text{C}$ ;  $l = 1.0 \text{ cm}$  )

Det. (n)	Zn(II) ( $\mu\text{g}$ )	Absorbancia	$\bar{A}$	$A - \bar{A}$
2	0.00	0.178 0.160	0.169	0.009 -0.009
3	0.33	0.348 0.275 0.320	0.270	0.051 -0.022 0.023
4	0.65	0.445 0.443 0.457 0.425	0.442	0.003 0.001 0.015 -0.017
2	1.31	0.785 0.805	0.795	-0.010 0.010
2	1.97	1.003 0.940	0.971	0.032 -0.031
1 <sup>a</sup>	2.62	1.270	1.270	0.000

<sup>a</sup> Un buen número de determinaciones hubo de rechazarse por suministrar resultados erráticos y solo se han considerado los utilizados para el trazado de la recta.

FIGURA 36



Curva de calibrado para la determinación de Zn  
con ditizona por el método de Marczenko

Con los datos obtenidos para 9 determinaciones, tomando 0.1 ml de la solución standard ( equivalentes a -- 0,656  $\mu\text{g}$  de Zn ) se realizó el estudio estadístico de la -- precisión de las medidas, que arrojó los siguientes resultados:

Std. Desv. = 0.041  $\mu\text{g}$  ( 6.25 % )

Max.Desv. = 0.07  $\mu\text{g}$  ( 10.7 % )

Durante el transcurso de las experiencias fué -- necesario preparar nuevas soluciones de los distintos reactivos y los resultados comenzaron a ser erráticos y, en general, muy superiores a los obtenidos en un principio. Se probó la influencia del pH del medio pero no fué posible -- llegar a una conclusión segura, pues, dentro de cada pH , los resultados seguían variando. Por otra parte, los blancos resultaban muy superiores a los obtenidos en principio y la función de calibrado trazada, dejó, pues, de tener -- utilidad, ante la falta de reproducibilidad de los resultados.

Unos ensayos realizados con solución de Cd, in validaron todas las experiencias, pues se comprobó la falta de eficiencia de la solución complejante de  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , incluso para pequeñas concentraciones del ión y, además, la inter--ferencia tampoco resultó reproducible.

Todos estos hechos determinaron el abandono del método descrito para la determinación de Zn y sustituirlo por otro más fiable.

#### III.2.4.2.- DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA CON DITIZONA POR EL METODO DE WESTÖÖ.

Las experiencias preliminares demostraron la -  
conveniencia de efectuar la neutralización de las muestras  
con  $\text{NH}_3$  concentrado y, con solución 1N de  $\text{NH}_3$  en las últi-  
mas etapas, pues haciéndolo con NaOH en lentejas los resul-  
tados de los blancos eran superiores y, además, la reacción  
es más violenta inicialmente, pero inmediatamente la lente-  
ja deja de reaccionar, lo cual probablemente, es atribuible  
a la formación de una capa superficial de  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ , que impi-  
de la posterior reacción.

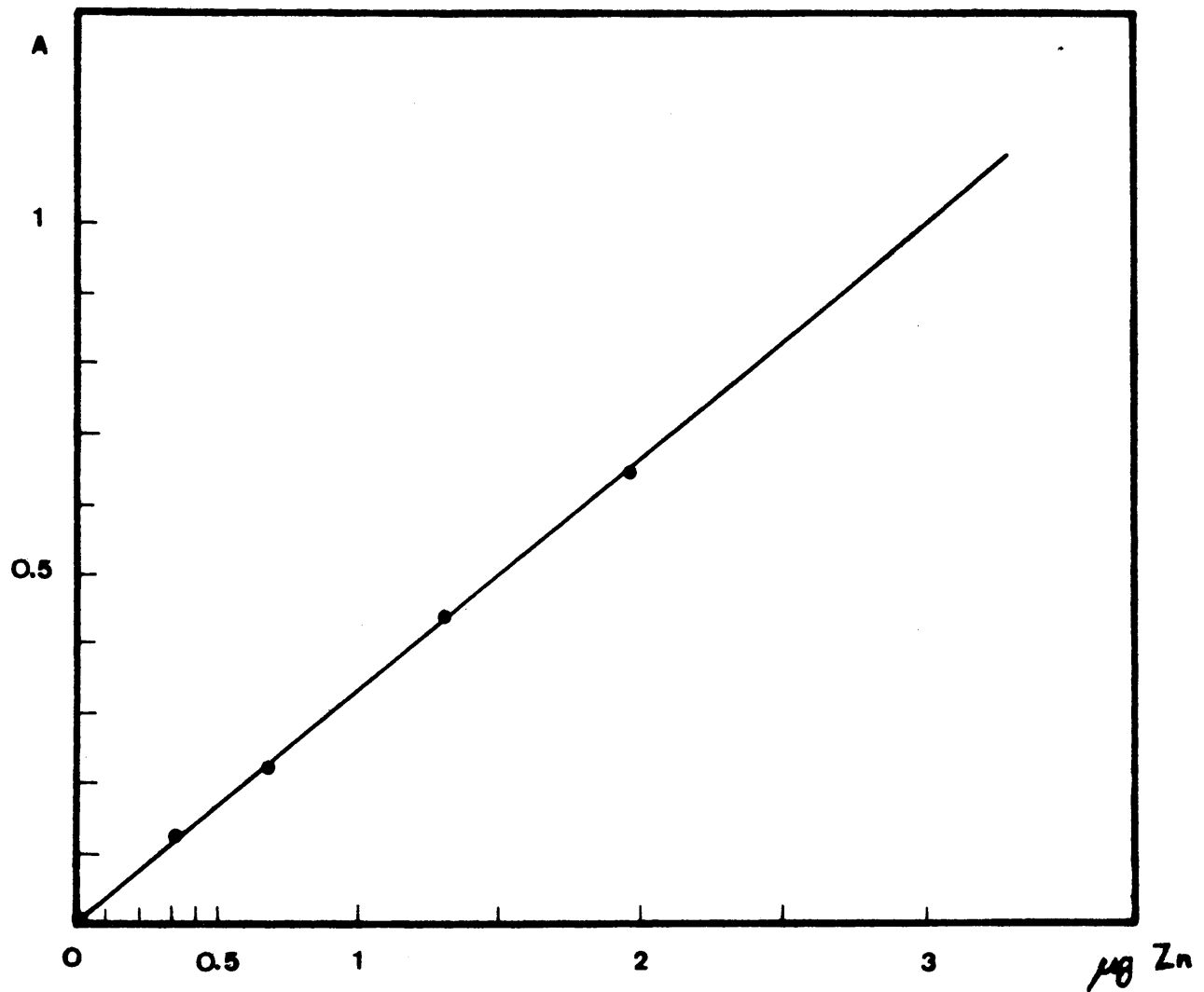
También se comprobó que se obtenían los mismos  
resultados sometiendo las soluciones de ditizonato de Zn  
a centrifugación como a filtración, con las consiguientes  
ventajas para el primer método, discutidas anteriormente  
( sección II.2.4.3.b. ).

Por último y, como experiencia preliminar, se -  
estudió el pH óptimo para la extracción, encontrando en nues-  
tro caso, mejores y más reproducibles resultados, trabajan-  
do a pH próximo a 7, que el pH 5.5 que recomienda Westöo  
(479).

##### III.2.4.2.1.- TRAZADO DE LA RECTA DE CALIBRADO.

Se procedió a trazar la recta de calibrado para  
el método de Westöo , tomando cantidades exactamente medidas  
de solución standard de Zn y sometiénolas al proceso des-  
crito ( sección II.3.4.3.b. ).

FIGURA 37



Curva de calibrado para la determinacion de Zn  
con ditizona por el método de Westöö

Los datos numéricos de estas medidas se reproducen en la Tabla XLVIII y, su representación gráfica en la Figura 37.

TABLA XLVIII

Trazado de la gráfica de calibrado para Zn con ditizona, por el método de Westoo ( $\lambda = 538 \text{ nm}$ ; vol. final = 5.0 ml ; ref =  $\text{Cl}_4\text{C}$ ;  $l = 1.0 \text{ cm}$ )

Det. (n)	Zn(II) ( $\mu\text{g}$ )	Absorbancia	$\bar{A}$	$A - \bar{A}$
3	0.00	0.300	0.306	-0.006
		0.290		-0.016
		0.330		0.024
3	0.33	0.455	0.440	-0.015
		0.422		-0.018
		0.442		0.002
6	0.65	0.520	0.541	-0.021
		0.543		0.002
		0.540		-0.001
		0.548		0.007
		0.546		0.005
		0.550		0.009
2	1.31	0.740	0.748	-0.008
		0.755		0.007
3	1.97	0.950	0.950	0.000
		0.955		0.005
		0.945		-0.005

El cálculo estadístico de la precisión realizado sobre los datos obtenidos en las seis determinaciones con -- 0.65  $\mu\text{g}$  de Zn ( cuyas lecturas fotométricas correspondían a la zona de mínimo error de lectura del aparato ), arrojaron

los siguientes resultados:

Std.Desv. = 0.011 unid.de absorbancia ( 2.0 %)

Max. Desv.= 0.021 " " " ( 3.9 %)

#### III.2.4.2.2.- ESTUDIO DE INTERFERENCIAS.

Con objeto de determinar la eficacia de la solución complejante regulada utilizada, así como de la solución destructora de la ditizona libre, se llevaron a cabo una serie de determinaciones con diversas proporciones de distintos iones, frente a una cantidad determinada de zinc, comparando los resultados obtenidos.

##### III.2.4.2.2.1.- INFLUENCIA DEL ION Cd(II).

Se preparó una solución  $10^{-3}$ M de carbonato de cadmio, con un contenido de 157.3 µg Cd/ml. Los resultados obtenidos se dan en la Tabla XLIX.

Se vé que la influencia es muy pequeña en el caso de Cd ( dada la muy pequeña cantidad de Zn que se había tomado para las experiencias, criterio éste, que se aplica en la misma forma en las sucesivas experiencias ), y que, aún en proporciones de 2000:1 de Cd:Zn, el método es utilizable con plena garantía.



TABLA XLIX

Estudio de la influencia del Cd(II) en la -  
determinación de Zn (  $\lambda$  = 538 nm ; l = 1.0 cm ;  
vol. ditizona = 5.0 ml ; referencia =  $\text{Cl}_4\text{C}$  )

Zn puesto ( $\mu\text{g}$ )	Cd añadido ( $\mu\text{g}$ )	Zn recuperado ( $\mu\text{g}$ )
0.67	7.86	0.69
0.67	15.70	0.70
0.67	78.60	0.70
0.67	157.30	0.70
0.67	1573.00	0.80

III.2.4.2.2.2.- INFLUENCIA DEL ION Fe(II).

Se preparó una solución  $4 \cdot 10^{-3}$  M de  $\text{SO}_4\text{Fe}$  con un contenido de 173.2  $\mu\text{g}$  ml en Fe(II). Los resultados obtenidos se reproducen la Tabla L .

Vemos en esta Tabla que, en proporciones menores a 300:1 ( Fe:zn ) la influencia del hierro es despreciable, comenzando a notarse a partir de esa proporción; - sin embargo, dado el proceso de mineralización utilizado, es prácticamente imposible admitir que pueda llegar hasta este punto de la determinación el Fe(II), por lo que se - precindió de realizar un estudio más completo, conducente al establecimiento de las condiciones de anulación de la influencia del ión Fe(II) para proporciones superiores a las citadas.

TABLA L

Estudio de la influencia del Fe(II) en la determinación de Zn ( $\lambda = 538 \text{ nm}$ ;  $l = 1.0 \text{ cm}$  vol. de ditizona =  $5.0 \text{ ml}$ , referencia  $\text{Cl}_4\text{C}$ )

Zn puesto ( $\mu\text{g}$ )	Fe(II) añadido ( $\mu\text{g}$ )	Zn recuperado ( $\mu\text{g}$ )
0.67	8.7	0.68
0.67	17.3	0.68
0.67	86.6	0.70
0.67	173.1	0.85

#### III.2.4.2.2.3.- INFLUENCIA DEL ION Fe(III).

Se preparó una solución  $2 \times 10^{-3} \text{ M}$  de  $(\text{SO}_4)_3\text{Fe} \cdot \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ , conteniendo  $226.8 \mu\text{g Fe}^{+3}/\text{ml}$ .

Los resultados obtenidos en estas experiencias se incluyen en la Tabla LI.

Curiosamente se observó que para proporciones aproximadas de 400:1 (Fe:Zn), aparecía una influencia -- considerable, que no se manifestaba para mayores proporciones. Este efecto se comprobó con nuevas series de medidas que arrojaron idénticos resultados, sin que haya podido hallarse una explicación satisfactoria para este hecho; lo único que puede deducirse es que, para muestras con un con

tenido en Fe(III), próximo a estas proporciones se debe, o bien eliminar, o aumentar la concentración de Fe(III), previamente a la determinación de Zn.

TABLA LI

Estudio de la influencia del Fe(III) en la determinación de Zn ( $\lambda = 538$  nm;  $l = 1.0$  cm vol. de ditizona = 5.0 ml; referencia  $\text{Cl}_4\text{C}$ )

Zn puesto ( $\mu\text{g}$ )	Fe(III) añadido ( $\mu\text{g}$ )	Zn recuperado ( $\mu\text{g}$ )
0.67	22.7	0.66
0.67	113.4	0.70
0.67	226.8	1.05
0.67	1134.2	0.68

III.2.4.2.2.4.- INFLUENCIA DEL ION Co(II).

Se preparó una solución  $4 \times 10^{-3}$  M de  $(\text{NO}_3)_2\text{Co} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , con un contenido de 286.7  $\mu\text{g}$  Co(II)/ ml.

Los resultados obtenidos se incluyen en la --  
Tabla LII.

Como en algunos casos anteriores, las diferencias son justificables, admitiendo la introducción de una fuente de contaminación externa, en función del contenido

en impurezas de Zn de los productos utilizados en la preparación de las disoluciones. Así, en la última determinación de la Tabla LII , la diferencia es debida a este efecto y, en definitiva, el Co(II) se concluye que no interfiere, aún - presente en grandes proporciones relativas.

TABLA      LII

Estudio de la influencia del ión Co(II), en la  
determinación de Zn ( $\lambda = 538 \text{ nm}$ ;  $l = 1.0 \text{ cm}$  ;  
vol. ditizona =  $5.0 \text{ ml}$ ; referencia =  $\text{Cl}_4\text{C}$  )

Zn puesto ( $\mu\text{g}$ )	Co(II) añadido ( $\mu\text{g}$ )	Zn recuperado ( $\mu\text{g}$ )
0.67	143.4	0.65
0.67	286.7	0.67
0.67	1433.8	0.72

III.2.4.2.2.5.- INFLUENCIA DEL ION Ni(II).

Se preparó una solución  $4 \times 10^{-3} \text{ M}$  de  $(\text{NO}_3)_2\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , con un contenido de  $230.6 \mu\text{g Ni(II)/ml}$ .

Los resultados obtenidos se incluyen en la --  
Tabla LIII.

TABLA LIII

Estudio de la influencia del ión Ni(II) en la  
determinación de Zn( $\lambda$  = 538 nm; l = 1.0 cm ; -  
vol. ditizona = 5.0 ml; referencia =  $\text{Cl}_4\text{C}$  )

Zn puesto ( $\mu\text{g}$ )	Ni(II) añadido ( $\mu\text{g}$ )	Zn recuperado ( $\mu\text{g}$ )
0.67	23.1	0.67
0.67	115.3	0.67
0.67	230.6	0.67
0.67	1153.2	0.70

El criterio interpretativo es el mismo expuesto  
anteriormente, así como las conclusiones ( contenido en Zn  
del patrón de Ni utilizado 0.002 % )

III.2.4.2.2.6.- INFLUENCIA DEL ION Mn(II).

Se preparó una solución  $4 \times 10^{-3} \text{ M}$  de  $\text{Cl}_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  
con un contenido en Mn(II) de 259.9  $\mu\text{g/ml}$ .

Los resultados obtenidos se incluyen en la --  
Tabla LIV.

TABLA LIV

Estudio de la influencia del ión Mn(II) en la  
determinación de Zn (  $\lambda$  = 538 nm ; l = 1.0cm  
vol. ditizona = 5.0 ml; referencia =  $\text{Cl}_4\text{C}$  )

Zn puesto ( $\mu\text{g}$ )	Mn(II) añadido ( $\mu\text{g}$ )	Zn recuperado ( $\mu\text{g}$ )
0.67	130.0	0.68
0.67	259.9	0.60
0.67	1299.8	0.72

Los resultados son justificables exactamente -  
igual como en casos anteriores.

III.2.4.2.2.7.- INFLUENCIA DEL ION Pb(II).

Se preparó una solución  $10^{-3}\text{M}$  de  $\text{PbO}$ , con un -  
contenido de 357.4  $\mu\text{g}$  Pb(II)/ ml.

Los resultados obtenidos se incluyen en la  
Tabla LV.

TABLA LV

Estudio de la influencia del ión Pb(II) en la  
determinación de Zn ( $\lambda = 538 \text{ nm}$ ;  $l = 1.0 \text{ cm}$ ;  
vol. ditizona =  $5.0 \text{ ml}$  ; referencia =  $\text{Cl}_4\text{C}$  )

Zn puesto ( $\mu\text{g}$ )	Pb(II) añadido ( $\mu\text{g}$ )	Zn recuperado ( $\mu\text{g}$ )
0.67	178.7	0.68
0.67	357.4	0.68
0.67	1786.8	0.69

III.2.3.2.2.8.- INFLUENCIA DEL ION Sn(II).

Se preparó una solución  $10^{-3} \text{ M}$  de  $\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ,  
con un contenido en Sn(II) de  $252.2 \mu\text{g/ml}$ .

Los resultados obtenidos se incluyen en la Ta-  
bla LVI. Se vé que la influencia es despreciable, pero, -  
además, es totalmente imposible que después del ataque y

TABLA LVI

Estudio de la influencia del ión Sn(II) en la determinación de Zn ( $\lambda = 538 \text{ nm}$ ;  $l = 1.0 \text{ cm}$  ; vol. muestra = 5.0 ml ; referencia =  $\text{Cl}_4\text{C}$  )

Zn puesto ( $\mu\text{g}$ )	Sn(II) añadido ( $\mu\text{g}$ )	Zn recuperado ( $\mu\text{g}$ )
0.67	126.1	0.68
0.67	252.2	0.69

mineralización de las muestras, pudiera estar presente en la disolución algo de Sn en su estado de oxidación II.

#### III.2.4.2.2.9.- INFLUENCIA DE LOS ANIONES DE ATAQUE.

Se trataba de comprobar la mayor o menor influencia que los aniones podrían tener en el método considerado y, aunque de la bibliografía ( 331,543,479) se deducía que no era significativa, se procedió a preparar una solución de sales sódicas de los ácidos que intervienen en la mineralización, esto es,  $\text{ClO}_4\text{Na}$ ,  $\text{NO}_3\text{Na}$ ,  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ , a saturación, haciendo determinaciones de cantidades fijas de solución standard de Zn, en presencia de diversas proporciones de dicha solución de aniones.



Los resultados confirmaron la falta de influencia de dichos aniones, por lo que se dió por finalizado el estudio de interferencias, pasando a la puesta a punto del método para las subsiguientes determinaciones en CMC-Na.

#### III.2.4.2.3.- PUESTA A PUNTO DEL METODO.

Para la puesta a punto del método de determinación de Zn se procedió en primer lugar a efectuar una serie de medidas sobre blancos de reactivos y, posteriormente, a comprobar la ausencia de pérdidas de Zn durante el ataque y mineralización, así como a realizar una estimación de los errores cometidos en el proceso completo.

Para comprobar la ausencia de pérdidas se prepararon dos ataques, a uno de los cuales se añadieron 5.0 ml de la solución standard de Zn (sin muestra), y el otro se usó como blanco de referencia. Una vez neutralizados --- ambos mineralizados, se llevaron con agua a 50 ml con lo -- que 1.0 ml de esta solución equivale a 0.656  $\mu\text{g}$  de Zn, teóricamente.

Las diferencias medidas entre determinaciones simultáneas de la solución blanco y la solución problema, llevadas a la recta de calibrado arrojaron los resultados reproducidos en la Tabla LVII.

El error medio de la determinación es pues, de un 3.5 %. Para efectuar las medidas en muestras de CMC-Na se llevaron a cabo una serie de experiencias preliminares en función de las cuales se llegó a la conclusión de que

TABLA LVII

Puesta a punto de método de determinación  
de zinc según Westöö ( $\lambda = 538 \text{ nm}$ ;  $l = 1.0 \text{ cm}$ ;  
vol. de ditizona = 5.0 ml; referencia  $\text{Cl}_4\text{C}$ )

Zn ( $\mu\text{g}$ )		$\Delta$	$\Delta \%$
puestos	hallados		
0.65	0.61	-0.04	6.25
0.65	0.63	-0.02	3.20
0.65	0.68	0.03	4.40
0.65	0.65	0.00	0.00

llevando los mineralizados a 25 ml, se obtenían los mejores resultados, tomando de estas soluciones alícuotas de 5.0 ml para el proceso de determinación colorimétrica. Por tanto, la medida de los blancos se llevó a cabo de la misma forma, esto es, llevando las soluciones neutralizadas a 25 ml y - tomando 5.0 ml de éstas.

Se realizaron tres ataques, y la media de los resultados individuales obtenidos se tomó como valor del -- blanco de reactivos. Este valor resultó ser, en estas condiciones de 0.327 unidades de absorbancia.

#### III.2.4.2.4.- DETERMINACIONES EN CMC-Na.

Se disponía en este momento de dos muestras de CMC-Na SNIACE S-2000, numeradas como II y III.

Las muestras se secaron y mineralizaron tal y como ha sido descrito en secciones anteriores ( II.3.4.1.a.) se llevaron a 25 ml con agua y se sometieron al proceso de determinación alícuotas de 5.0 ml, por el método de Westöö ( sección II.3.4.3.b. ).

Los resultados se controlaron por el método de adiciones standard, añadiendo a la muestra, antes de la mineralización una cantidad determinada de solución patrón de Zn.

Los resultados obtenidos, por duplicado, se han reflejado en las Tablas LVIII y LIX, para muestras de 5.0 g de CMC-Na III y II, respectivamente.

A partir de los datos de la Tabla LVIII se obtuvieron los siguientes parámetros estadísticos:

Std. Desv. = 0.25 ppm ( 20.8 % )

Max. Desv. = 0.40 ppm ( 33.3 % )

El contenido en Zn, obtenido para la muestra - III, asciende, pues a  $1.2 \pm 0.3$  ppm de Zn .

A partir de los datos de la Tabla LIX se obtuvieron los siguientes parámetros estadísticos:

TABLA LVIII

Determinaciones de Zn en CMC-III por el método de Westöö ( vol. final = 25 ml; vol. tomado en cada det. = 5.0 ml;  $\lambda$  = 538 nm ; l = 1.0 cm )

CMC (g)	Zn (µg)		Zn ( ppm ) <sup>a</sup>
	puesto	hallado	
5.00	0.00	1.49	1.49
5.00	0.00	1.07	1.07
5.00	0.00	1.64	1.64
5.00	0.00	1.07	1.07
5.00	0.00	1.11	1.11
5.00	0.65	1.72	1.07

<sup>a</sup> los valores correspondientes a las determinaciones en blanco y adiciones standard han sido deducidos.

TABLA LIX

Determinaciones de Zn en CMC-II por el método de Westöö ( vol. final = 25 ml; vol. tomado en cada det. = 5,0 ml ;  $\lambda$  = 538 nm; l = 1.0 cm )

CMC (g)	Zn (µg)		Zn ( ppm ) <sup>a</sup>
	puesto	hallado	
5.00	0.00	1.24	1.23
5.00	0.00	1.29	1.29
5.00	0.00	1.03	1.03
5.00	0.00	1.08	1.08
5.00	0.00	1.72	1.05
5.00	0.00	1.81	1.15

<sup>a</sup> los valores correspondientes a las determinaciones en blanco y las adiciones standard han sido deducidos.

Std. Desv. = 0.10 ppm ( 9.0 % )

Max. Desv. = 0.16 ppm ( 14.5 % )

El contenido en zinc, obtenido en el caso de la muestra II, asciende, pues a  $1.1 \pm 0.1$  ppm de Zn.

#### III.2.4.3.- DETERMINACION POR VALORACION EXTRACTIVA FOTOMETRICA CON DITIZONA.

El procedimiento seguido en esta alternativa ha sido descrito en la sección II.3.4.3.c.

Este sistema utilizaba los mismos elementos que el método de Westöö, como complejantes para la extracción selectiva del zinc.

El procedimiento de puesta a punto para mineralizados procedentes de ataque por medio de la mezcla sulfonitricoperclórica y por medio del reactivo de Fenton supuso realizar las siguientes experiencias.

##### III.2.4.3.1.- MUESTRAS MINERALIZADAS CON MEZCLA SULFONITRICOPERCLORICA.

Las muestras fueron mineralizadas según el procedimiento descrito en la sección II.3.4.1.a.

III.2.4.3.1.1.-SELECCION DE LAS CONDICIONES OPTIMAS EN LA  
VALORACION DE ZINC EN MEDIO CITRATO, CIANURO  
TIOSULFATO.

Puesto que, en principio, se pretendía aplicar las condiciones de trabajo descritas por Westöö, para la determinación espectrofotométrica de zinc, y ensayadas en nuestro caso con resultados positivos, el procedimiento a emplear consistía en la realización de la valoración utilizando 10 ml de  $\text{Cl}_4\text{C}$ , 25 ml de solución complejante y adición de 1.0 ml de solución de CNK 1M y 1.0 ml de solución de ácido cítrico 0.3 M, respectivamente, a la solución de la muestra.

Las primeras determinaciones orientativas condujeron a la obtención de curvas de valoración poco nítidas y en las que, debido a la pequeña diferencia de pendientes entre los dos tramos de recta, la localización del punto final de la valoración resultaba afectada de numerosos errores y la reproducibilidad de los resultados de diversas determinaciones en idénticas condiciones era francamente pobre.

En el trabajo de Westöö (479), se afirma que la adición de CNK y ácido cítrico son necesarias para evitar las interferencias debidas a la presencia de cantidades elevadas de Ni ó Co; ahora bien, trabajando en condiciones -- subestequiométricas con respecto al agente quelante ( condiciones propias de las valoraciones extractivas, tal y como ha sido discutido en la sección I.6.1.3.1. ), se ha comprobado experimentalmente que, estas adiciones, no solo no son necesarias, sino que influyen de forma negativa e importante en las pendientes de las rectas de valoración, probablemente debido a su efecto sobre la constante condicional de formación del quelato.

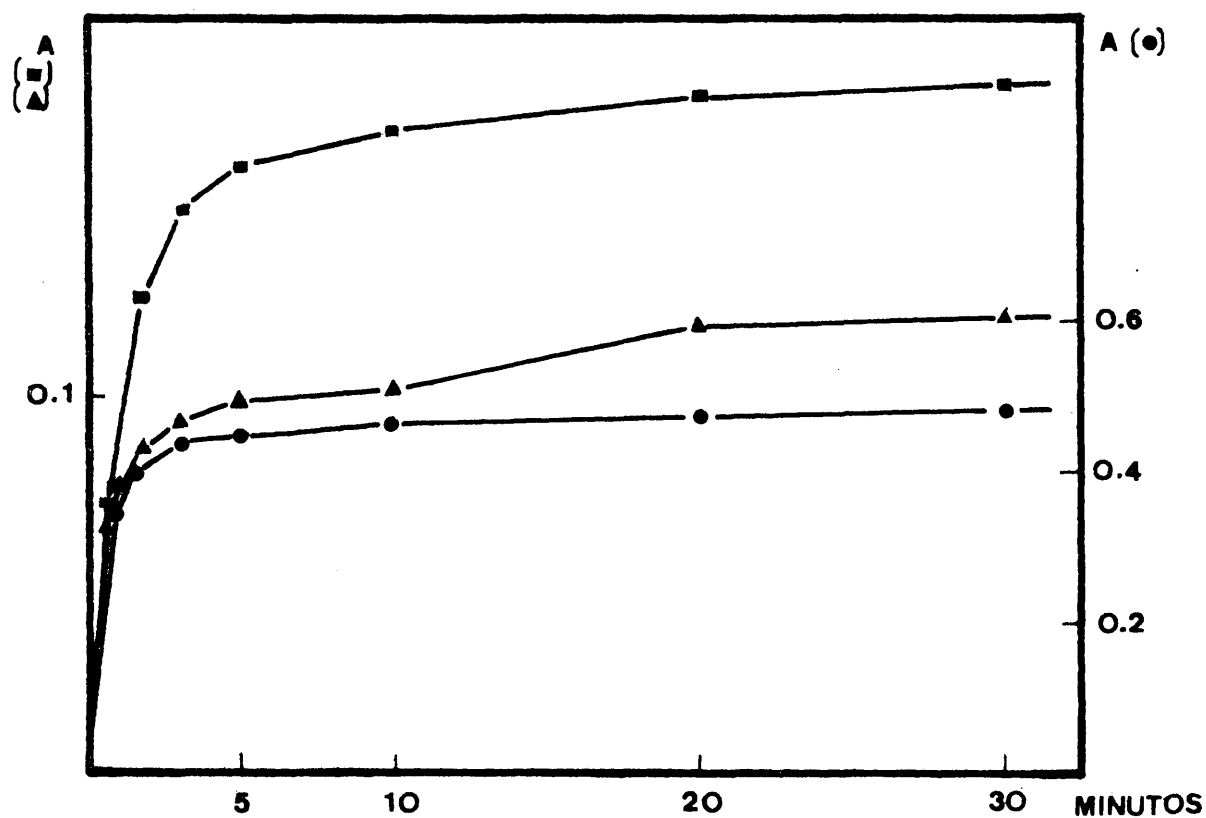
Así pues, operando en ausencia de estas adiciones, el salto en el punto final es mucho más brusco y nítido, por lo que se decidió suprimirlas en el trabajo ulterior.

Se procedió, asimismo, a la realización de un estudio con diferentes agitadores ( sección II.1.2., y --- Figura 16 ), variando la velocidad de agitación, volumen -- de reactivos, etc.

Los resultados se han reflejado gráficamente - en la Figura 38 , en la que podemos observar que la lectura fotométrica máxima se obtiene a los 3 minutos de agitación para el agitador de tipo C ( representado en la Figura 16 ) mientras que en los otros dos casos resultan necesarios 5 ó más minutos para alcanzar el plató de la curva, por lo -- que lógicamente se eligió el agitador de tipo C, en las de terminaciones posteriores ( es lógica la mayor efectividad de este diseño de agitador, pues combina las acciones y -- efectos de los otros dos ). En cuanto a la velocidad de agi tación no parece constituir un factor demasiado crítico, - si bien es necesario que tenga un valor lo más elevado po sible, sin que por ello se produzcan proyecciones de líqui do hacia la parte superior de la célula ni exista el peli gro de que el líquido rebose. Es pues, una solución de --- compromiso que, es necesario establecer, en función de las características del motor : del aparato utilizado. Una vez elegida la velocidad de agitación óptima, una marca en el - reostato del motor asegurará la reproducibilidad de condicio nes, en lo que a este parámetro respecta.

También se hicieron estudios en lo referente a la altura del agitador y su profundidad de inmersión en la solución. Los mejores resultados fueron obtenidos cuando - el borde inferior de la campana de vidrio se situaba tangen te a la superficie de la fase orgánica, no importando dema-

FIGURA 38



Estudio de la cinética de extracción en la valoración de Zn con ditizona

- (■) agitador tipo A velocidad intermedia
- (▲) agitador tipo B velocidad máxima
- (●) agitador tipo C velocidad intermedia



siado la longitud del vástago helicoidal, siempre y cuando su extremo quedase por encima de la zona de paso de la radiación a través de la célula.

Se llevó a cabo una última serie de experiencias, realizadas a este respecto, con diferentes volúmenes de fase acuosa, obteniéndose los mejores resultados para valores de 25 - 35 ml, mientras que para volúmenes mayores, si bien el plató en la medida se alcanza en el tiempo previsto ( 3 minutos ), el punto final de la valoración es difícil de detectar, obteniéndose sistemáticamente resultados bajos. La razón de la obtención de estos resultados reside, probablemente, en que para volúmenes superiores a 35 ml, parte del líquido sobrepasa la parte intermedia de las células, y la agitación en esa zona no resulta efectiva, o al menos, no todo lo que sería de desear. Un posible replanteamiento ( no había necesidad en nuestro caso ), de la forma y altura de las células, podría probablemente, solventar estos problemas.

El siguiente paso consistió en el establecimiento de la longitud de onda óptima para la realización de las medidas. Según lo discutido en secciones anteriores, era posible trabajar a las longitudes de onda máximas del quelato o de la ditizona ( véanse los espectros de ambas sustancias en la sección III.2.4.1.1. ).

Tras un buen número de determinaciones con diferentes cantidades de zinc, se estableció que, para cantidades absolutas de zinc comprendidas en el intervalo 1.0 - 4.0  $\mu\text{g}$ , los mejores resultados se obtenían considerando los valores medios de valoraciones realizadas en los dos máximos de absorción, mientras que para cantidades inferiores a 1.0  $\mu\text{g}$  se debe trabajar a 530 nm ( longitud de onda máxima del ditizonato de zinc ) y para cantidades superiores a 4.0  $\mu\text{g}$

a 620 nm ( longitud de onda máxima de la ditizona en  $\text{Cl}_4\text{C}$  ).

La justificación de estos resultados parece sencilla; para establecer el punto final de la valoración mediante la intersección de dos rectas, es necesario que éstas sean trazadas pasando al menos por tres puntos suficientemente alejados de la zona de curvatura ( punto final buscado ). En el caso de trabajar con cantidades muy pequeñas - de zinc a 620 nm, el punto final se alcanza ya en la segunda o tercera adición de reactivo, por lo que el primer tramo de recta viene definido por el origen y el primer punto obtenido, ambos muy próximos, con lo que los pequeños errores de trazado adquieren una gran importancia.

En el caso de pretender valorar ( en las condiciones descritas ) cantidades superiores a 5.0  $\mu\text{g}$  de Zn -- ( trabajando a 530 nm ) el primer tramo de la recta no plantea problemas, pero los valores de absorbancia en las proximidades del punto final y sobrepasado éste, son muy elevados por lo que vienen afectados de un error fotométrico mayor y las correspondientes correcciones debidas a la variación de volumen en la fase orgánica, son grandes, todo lo cual provoca errores en el trazado del segundo tramo de recta.

Para valores intermedios de la cantidad de zinc, los factores enumerados tienen menor importancia, y realizando dos valoraciones a 530 y 620 nm, respectivamente, estos errores se compensan, al obtener el valor medio de ambas.

Puesto que en virtud de los datos obtenidos en experiencias anteriores ( sección III.2.4.2.1. ), se sabía que las muestras de que se disponía contenían cantidades de Zinc del orden de 1.5 ppm, esto supone que al mineralizar 5.0 g de muestra y tomar una alícuota correspondiente a la

décima parte del eluato, la cantidad de Zn absoluta en la célula de valoración sería del orden 0.7 - 1.0 ug, por lo que se trabajaría cerca de las condiciones óptimas. Se --- optó, en consecuencia, por efectuar para todas las muestras determinaciones consecutivas a ambas longitudes de onda, - aceptando el valor medio de éstas, como el valor más probable.

#### III.2.4.3.1.2.- ESTUDIO DE INTERFERENCIAS.

En la sección III.2.4.2.2., se estudió con detenimiento la influencia que, sobre la formación selectiva -- del ditizonato de zinc, ejercían un buen número de cationes . metálicos, así como los aniones introducidos en el ataque y mineralización de las muestras.

Se demostró entonces, que la presencia de cantidades apreciables de Sn(II), Pb(II), Mn(II), Fe(II), Fe(III), así como de  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ , y  $\text{SO}_4^{2-}$ , no producía alteración significativa en los resultados obtenidos. También entonces, se comprobó que cantidades apreciables de Ni(II) y Co(II), no suponían interferencia y que la solución complejante regulada, combinada con la acción del ión sulfuro era capaz de evitar la interferencia del ión Cd(II), cuando este se - hallada en proporciones no superiores a 400:1 respecto del zinc.

Puesto que las condiciones de trabajo actuales, habían suprimido las adiciones "extra" de cianuro y ácido - cítrico, era necesario comprobar si estas condicones eran aptas para la determinación de Zn en presencia de Ni y Co.

Algunas determinaciones con proporciones 1000:1 de los iones Ni y Co respecto del Zn, demostraron que la -- valoración era, en las nuevas condiciones, perfectamente -- factible, no ocurriendo lo mismo cuando las experiencias -- preliminares fueron realizadas con respecto al ión Cd(II).

III.2.4.3.1.2.1.- ESTUDIO DE LA INTERFERENCIA PRODUCIDA  
POR EL ION CADMIO.

Se utilizó con este objeto una solución madre de  $\text{CO}_3\text{Cd}$  con un contenido exacto de 1.116 mg/ml en Cd(II). Por dilución de esta se preparaba diariamente otra con un contenido de 11.16  $\mu\text{g}$  Cd(II)/ml, que era la utilizada en las adiciones respectivas.

Las primeras determinaciones de zinc efectuadas mostraron resultados inaceptables, aún en presencia de pequeñas cantidades de Cd ( proporción 20:1 Cd:Zn ), apareciendo en las correspondientes gráficas, tres tramos de -- recta independientes con dos puntos de corte, que no satisfacían la posibilidad de una valoración consecutiva, teniendo en cuenta la equivalencia teórica de las cantidades añadidas de cada ión, persistiendo los problemas al variar la longitud de onda de trabajo.

Es probable que este efecto del ión cadmio sea debido a la diferencia entre las velocidades de extracción del ditizonato de cadmio y de zinc, mucho mayor la del primero, pero que en las condiciones de la valoración ( sub-- estequimétricas ), es desplazado lentamente por la formación del ditizonato de zinc, más estable termodinámicamente,

lo que podría justificar la variación en los puntos obtenidos a lo largo de la valoración, que no permiten el ajuste de dos únicas rectas.

Algunas experiencias realizadas aumentando el tiempo de agitación no ofrecieron resultados sustancialmente mejores, lo que determinó concluir que el método de valoración utilizado no resulta adecuado cuando la solución existen cantidades significativas de cadmio.

Se planteó pues, la necesidad de eliminación del ión interferente.

#### III.2.4.3.1.2.2.- ELIMINACIÓN DEL CADMIO DE LAS MUESTRAS.

Varias posibilidades se planteaban sobre este punto, algunas de las cuales fueron discutidas en las secciones II.3.4., y II.3.4.2. Tales eran la utilización de resinas o la extracción y aislamiento del zinc, previamente a la valoración con ditizona, de los que el primer procedimiento era, presumiblemente el más sencillo y menos expuesto a errores.

Antes de iniciar el estudio de cualquiera de estos dos métodos se probó una última posibilidad de modificación del método, consistente en la adición de pequeñas cantidades de ión sulfuro a la solución complejante (sistema similar al que se utilizó en el método de --- Westöö para la destrucción del ditizonato de cadmio formado y coextraído con el zinc, y que en las condiciones entonces descritas ( sección III.2.4.2.2. ) no afectaba a este último ).

Las primeras experiencias en este sentido arrojaron como resultados el que, en presencia de sulfuro, no se formaba ninguno de los dos ditizonatos, adquiriendo --- desde el primer momento, la fase orgánica, el color verde típico de la ditizona libre.

Esto pareció lógico, puesto que a pH 7.3, es difícil evitar la precipitación conjunta de los dos iones al estado de sulfuros y en déficit de ditizona, el proceso de competencia de los distintos agentes complejantes, hacia ambos iones se vé desplazado hacia la no formación de los - ditizonatos correspondientes.

El cálculo teórico, en función de las cantidades de Cd(II) y Zn(II) añadidas y las constantes condicionales de los distintos procesos posibles en el medio determinó la cantidad exacta teórica de sulfuro con la que todo el Cd, sería eliminado, y no así el Zn. Se realizaron unas determinaciones orientadoras utilizando la cantidad de sulfuro calculada para este fin, que suministraron resultados aproximados a los que debían obtenerse teóricamente, - pero, aún así, los errores eran importantes.

Por otra parte, las experiencias no dejaban de tener un carácter poco realista, pues la adición de las -- cantidades calculadas de sulfuro, en función de las existentes de Cd(II) y Zn(II), es evidentemente un método demasiado artificioso, requiriendo un conocimiento previo de las muestras, que lo hace completamente inaplicable a un análisis de rutina y de dudosa utilidad, aún observando condiciones muy estrictas.

Llegado este punto pues, se vió la necesidad de que la solución de la muestra problema de Zn llegue a la valoración exenta de Cd.

Un método sencillo de eliminación del Cd es el propuesto por Baggot y Willcocks (472), utilizado con excelentes resultados por Van Slageren y otros (544), basado -- en la formación de yodocomplejos de Hg(II), Pb(II), Cd(II), Bi(III) y Cu(II) con carga negativa, en medio acuoso, y que el zinc no los forma, por lo que resulta posible separar -- el Zn de los elementos citados, una vez formados los yodocomplejos , por paso a través de una resina aniónica fuertemente básica en forma yoduro, en la que quedarán dichos iones retenidos, aislándose así el Zn en el eluato.

Como resina puede utilizarse la Dowex 1X2 que, debe previamente ponerse en forma yoduro, tal y como ha -- sido descrito en una sección anterior ( II.3.4.2.a. ).

Se sometieron diversas cantidades de Zn, con o sin adiciones de Cd, al proceso de valoración, tomando porciones alicuotas de los eluatos obtenidos, siguiendo el -- proceso descrito. Los resultados de estas experiencias se ofrecen en la Tabla LX.

Los resultados reflejados en esta Tabla son media aritmética de los valores obtenidos para tres determinaciones sobre alícuotas idénticas tomadas de cada solución de ataque, medidas a la longitud de onda máximas del ditizonato de zinc y de la ditizona libre. Estos resultados -- permitieron concluir que la utilización de la resina Dowex 1X2 en forma yoduro, es suficiente para eliminar el Cd presente en las soluciones incluso en proporciones 500:1. --- Para mayores proporciones sería necesario pasar la solución varias veces por la columna, sometiendo ésta a regeneración entre unas y otras, por lo que el método a utilizar quedó fijado definitivamente en las condiciones descritas en las secciones II.3.4.2.a. y II.3.4.3.c.

TABLA LX

Estudio de la interferencia del ión Cd(II) sobre  
la valoración extractiva de Zn con ditizona,

det. (n)	Zn puesto ( $\mu\text{g}$ ) <sup>a</sup>	Cd(II) añadido ( $\mu\text{g}$ ) <sup>b</sup>	Zn recuperado ( $\mu\text{g}$ ) <sup>c</sup>	Zn recuperado ( $\mu\text{g}$ ) <sup>d</sup>
3	1.64	0.0	1.60	---
3	1.64	2.8	1.55	---
3	1.64	13.9	1.62	---
3	1.64	29.0	1.69	---
3	1.64	139.0	1.72	---
3	1.64	797.5	2.07	1.76

<sup>a</sup>  $\mu\text{g}$  de Zn presentes en la porción alícuota de valoración.

<sup>b</sup>  $\mu\text{g}$  de Cd presentes en la porción alícuota de valoración.

<sup>c</sup> Zn( $\mu\text{g}$ ) recuperados tras pasar el mineralizado una vez por el lecho de resina.

<sup>d</sup>  $\mu\text{g}$  de Zn recuperados, en aquellos casos en los que el paso por la resina se mostraba insuficiente, al pasar dos veces consecutivas la solución por el lecho de resina, antes de proceder a su valoración.

#### III.2.4.3.1.3.- PUFSTA A PUNTO DEL METODO.

Como en cualquier tipo de volumetría la solución del reactivo valorante debe ser una solución titulada.



Son varios los métodos existentes para titular las soluciones de ditizona, algunos ya citados, como el de purificación cromatográfica y determinación espectrofotométrica, o bien y preferiblemente, la titulación por valoración extractiva con Ag(I) (341), o mejor aún con Zn(II), - cuando ha de utilizarse la ditizona con estos fines.

Para la titulación de la solución que había de utilizarse se realizaron un buen número de valoraciones -- con diversas cantidades de solución standard de Zn, en las condiciones descritas.

A fin de comprobar que los puntos finales que se venían obteniendo en las valoraciones, correspondían -- con el verdadero punto de equivalencia, se compararon estos con los obtenidos en la valoración de distintas cantidades de Zn, efectuadas sin establecer el medio complejante regulado, sino que únicamente se ponía en la célula, -- tetracloruro de carbono agua y Zn(II). Los resultados obtenidos por ambos procedimientos fueron enteramente concordantes.

Los resultados obtenidos en una serie de estas determinaciones se han reflejado en las Tablas LXI y LXII.

Con los datos de la Tabla LXI se obtienen los siguientes parámetros estadísticos :

Std. Desv. = 0.38  $\mu$ g ( 11 % )

Max. Desv. = 0.50  $\mu$ g ( 15 % )

TABLA LXI

Datos de la titulación de la solución  
de valoración de ditizona.

(nm)	Zn puesto ( $\mu\text{g}$ ) <sup>a</sup>	equivalente en Zn ( $\mu\text{g}$ ) <sup>b</sup>	valor medio
530	1.97	3.71	
530	1.97	2.70	
530	1.97	2.85	
530	1.97	3.23	
620	1.97	2.98	3.26
620	1.97	3.28	
620	1.97	3.23	
620	1.97	3.86	

<sup>a</sup>  $\mu\text{g}$  de Zn utilizados en la valoración.

<sup>b</sup> 1 ml de la solución valorante de ditizona equivale a los  $\mu\text{g}$  de Zn expresados. Los blancos han sido restados.

TABLA LXII

Exactitud en las valoraciones de Zn ( $\lambda=530-620\text{nm}$ )

det. <sub>a</sub>	Zn ( $\mu\text{g}$ )		eq - $\overline{\text{eq}}$ <sup>b</sup>	$\Delta\%$ <sup>c</sup>
	utilizados	equivalente		
2	0.65	4.10	0.84	25.7
2	1.30	2.73	-0.53	-16.2
2	2.62	3.72	0.46	14.0
2	3.28	3.04	-0.22	- 6.9

<sup>a</sup> en todos los casos se realizaron dos determinaciones, una a 530 nm y otra a 620 nm.

<sup>b</sup> diferencias entre los valores de los diferentes equivalentes obtenidos y el valor medio de todos ellos (Tabla LXI)

<sup>c</sup> valores referidos a diferencias con el equivalente medio (Tabla LXI)

Se vé pues, que los resultados obtenidos para -  
pequeñas cantidades de zinc, son bastante más inexactos que,  
cuando se utilizan cantidades próximas o superiores a 2  $\mu\text{g}$   
( en el método que utiliza el bis-(hidroxi-etilditiocarbama-  
to ) Galik (341) afirma que se obtienen resultados con un  
9 % de error, y son, por tanto, comparables a los obtenidos  
por el método desarrollado en nuestro caso.

#### III.2.4.3.1.4.- DETERMINACIONES EN CMC-Na.

Se disponía en este momento de dos muestras de  
carboximetilcelulosa sódica, marcadas como CMC-II y CMC-III  
respectivamente.

Las muestras, en número de seis, para cada uno  
de los dos tipos de CMC, fueron mineralizadas y preparadas  
tal y como se ha descrito anteriormente y tras pasarlas una  
vez por el lecho de resina aniónica, fueron llevadas a ---  
100 ml con agua, tomándose de cada una cuatro porciones --  
alícuotas de 10 ml que eran valoradas independientemente  
a 530 y 620 nm, lo que supone un total de 24 determinacio-  
nes por cada muestra original ( 12 a 530 nm y 12 a 620 nm ),  
adoptándose el valor medio de todas las determinaciones, --  
como valor más probable del contenido en zinc de las mues-  
tras.

Los resultados de estas determinaciones se re-  
flejan en las Tabla LXIII y LXIV, en las que han sido de-  
ducidos los valores obtenidos para 8 determinaciones en ---  
blanco.

TABLA LXIII

Determinaciones de Zn en CMC-II, por valoración extractiva fotométrica con ditizona.

det (n)	CMC (g)	Zn añadido ( $\mu$ g)	Zn hallado (ppm) <sup>a</sup>
4	5.00	0.00	1.23
4	5.00	0.00	1.60
4	5.00	0.00	1.62
4	5.00	0.00	1.72
4	5.00	6.56	1.53
4	5.00	6.56	1.71

<sup>a</sup> los valores correspondientes a la adición standard han sido restados.

TABLA LXIV

Determinaciones de Zn en CMC-III por valoración extractiva fotométrica con ditizona.

det (n)	CMC (g)	Zn añadido ( $\mu$ g)	Zn hallado (ppm) <sup>a</sup>
4	5.00	0.00	1.50
4	5.00	0.00	1.62
4	5.00	0.00	1.18
4	5.00	0.00	1.53
4	5.00	6.56	1.23
4	5.00	13.12	1.50

<sup>a</sup> los valores correspondientes a las adiciones standard han sido restados.

La desviación standard calculada sobre los datos de la Tabla LXIII, resulta:

$$\text{Std. Desv.} = 0.18 \text{ ppm } ( 11.2 \% )$$

$$\text{Max. Desv.} = 0.34 \text{ ppm } ( 21.2 \% )$$

El contenido en Zn hallado en la muestra CMC-II, asciende pues a:  $1.6 \pm 0.2$  ppm

La desviación standard calculada sobre los datos de la Tabla LXIV, resulta:

$$\text{Std. Desv.} = 0.18 \text{ ppm } ( 12.8 \% )$$

$$\text{Max. Desv.} = 0.24 \text{ ppm } ( 17.1 \% )$$

El contenido en Zn hallado en la muestra CMC-III es pues de :  $1.4 \pm 0.2$  ppm.

#### III.2.4.3.2.- MUESTRAS MINERALIZADAS MEDIANTE EL REACTIVO DE FENTON.

##### III.2.4.3.2.1.- FIJACION DE PARAMETROS EXPERIMENTALES.

Los primeros estudios realizados, en este sentido, tuvieron por objeto el establecimiento de las condiciones óptimas para la mineralización de las muestras, mediante el reactivo Fenton. Los resultados y observaciones obtenidos

por lo que se refiere a la realización experimental de los ataques, como a la recuperación del zinc presente en las muestras, han sido expuestos y discutidos en la sección --- III.1.3., y siguientes.

Por otra parte, el método de valoración extractiva con ditizona fué seguido en forma idéntica a la descrita en la sección anterior ( III.2.4.3. ), no habiéndose introducido variación alguna en este sentido, en lo que a parámetros instrumentales se refiere.

La única variación introducida con respecto a los parámetros y procedimientos establecidos en secciones anteriores, fué la sustitución de la resina Dowex 1X2, por Zerolite FF.SRA 69, de propiedades y estructura similares a la anterior, pero que experimenta menores variaciones de volumen y cuyo proceso de regeneración resulta, pues, mucho más rápido.

La utilidad de esta resina para los fines previstos ( eliminación de la interferencia del ión  $\text{Cd(II)}$ , - en forma de yodocomplejo ) fué comprobada para cantidades diversas de Zn y Cd, obteniéndose resultados enteramente satisfactorios e idénticos a los obtenidos con la resina - Dowex 1X2.

#### III.2.4.3.2.2.- ESTUDIO DE INTERFERENCIAS.

Los resultados expuestos en anteriores secciones ( III.2.4.2.2. y III.2.4.3.2. ) a este respecto siguen siendo, lógicamente, válidos.

Unicamente era necesario en esta ocasión, considerar la presencia de cantidades mucho mayores de iones -- Fe(III), a las ensayadas anteriormente, con respecto a las que el método entonces utilizado, había demostrado su idoneidad.

III.2.4.3.2.2.1.- ESTUDIO DE LA INTERFERENCIA PRODUCIDA POR  
LOS IONES Fe(II) Y Fe(III).

Puesto que en el proceso de ataque y mineralización se vienen a utilizar unos 90 mg de  $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , estarán presentes, al final, en alguna o ambas formas ( Fe(II) y/o Fe(III) ) unos 18.1 mg de Fe y, suponiendo que en las valoraciones tomamos alícuotas de 10 ml de un volumen aforado final de 100 ml, 1.8 mg de Fe, estarán presentes en la célula, en el momento de efectuar la valoración de zinc.

Se trataba pues, en primera instancia, de comprobar, como afectaban estas cantidades de iones Fe la determinación de cantidades conocidas de zinc.

El proceso se vió simplificado al comprobar que las soluciones no presentaban reacción positiva con 1,10- - Fenantrolina, por lo que la investigación quedaba reducida al caso del ión Fe(III).

Las determinaciones realizadas en soluciones --- "standard" de zinc a las que se añadieron diversas cantidades de Fe(III) ( del orden 1.5 - 3.0 mg ) arrojaron resultados altos y sobre todo una pésima definición en el punto -- final de las gráficas de valoración, debido a la anárquica

alineación de los puntos del segundo tramo de recta, de -- forma que podían trazarse diversas rectas, no obteniéndose precisión alguna en el establecimiento del punto final.

Esto obligó a concluir que el  $\text{Fe(III)}$ , en los ordenes de magnitud propios de los mineralizados mediante el reactivo de Fenton, supone una seria interferencia en la determinación de zinc por valoración extractiva fotométrica con ditizona, en el medio complejante citrato, cianuro, tiosulfato.

#### III.2.4.3.2.2.2.- ENMASCARAMIENTO DEL ION $\text{Fe(III)}$ .

La interferencia del  $\text{Fe(III)}$  no solo ha de considerarse desde su aspecto puramente interferente con respecto a la valoración extractiva de zinc. Tal y como fué -- descrito en una sección anterior ( III.2.4.3.1.2.1. ), la interferencia del ión  $\text{Cd(II)}$  es tal que, éste debe ser eliminado de la disolución previamente al proceso de valoración, para lo cual se procedía a su transformación en yodo complejo que resulta retenido por resinas aniónicas fuertemente básicas en forma yoduro, mientras el zinc, que no forma este tipo de complejos, pasa al eluato directamente.

La presencia de  $\text{Fe(III)}$  en las disoluciones -- produciría pues, la oxidación del yoduro a yodo, con lo que el proceso no podría ser llevado a cabo en la forma descrita.

Este efecto oxidante del  $\text{Fe(III)}$ , se evita mediante la presencia de una cantidad suficiente de ión fluoru



ro, por formación del correspondiente complejo de gran estabilidad, disminuyendo así el potencial redox del sistema.

Otra posibilidad de actuación consiste en la eliminación previa del Fe(III), por extracción con isopropiléter en medio ClH 6 M, procedimiento que adolece del -- inconveniente de coextraer pequeñas cantidades de Zn, lo -- que además supondría, junto con la posterior eliminación del Cd(II), complicar excesivamente el procedimiento, aumentando de forma considerable el tiempo invertido en el análisis completo.

Se optó, lógicamente, por la primera de las al ternativas, y una vez solucionado este problema, resultaba necesario comprobar si la presencia de fluoruro alteraba los resultados en la determinación de zinc, así como, --- comprobar igualmente si los resultados eran satisfactorios en presencia de Fe(III) y fluoruro.

Los resultados obtenidos en las valoraciones -- de diversas cantidades de Zn a las que se añadían cantidades variables de solución saturada de FNa, demostraron que la presencia de este último no alteraba, en absoluto, los resultados previstos. Asimismo, se procedió a la valoración de soluciones que contenían, además de cantidades fijas de zinc, cantidades de Fe(III), iguales o superiores a las -- propias introducidas por el reactivo Fenton, y diversas -- cantidades de solución saturada de fluoruro sódico, obteniéndose resultados satisfactorios a partir de ciertos valores en la cantidad de FNa añadido, concluyéndose que el empleo de 10 ml de solución saturada de FNa, es más que -- suficiente para enmascarar el Fe(III) procedente del ataque tanto, en lo que respecta a su paso por la resina, como en la posterior valoración, por lo que éstas fueron las condiciones establecidas, tal y como se describe en la sección II.3.4.3.c.

### III.2.4.3.2.3.- PUESTA A PUNTO DEL METODO.

Puesto que había quedado demostrado que la presencia del Fe(III) y el  $F^-$ , en proporciones ( del primero de ellos ) similares a las correspondientes a mineralizados obtenidos por el método del reactivo Fenton, no alteraba - sensiblemente los resultados en las determinaciones de Zn, la titulación de la disolución valorante de ditizona se -- efectuó en forma análoga a la descrita en la sección III. 2.4.3.1.3.

El problema más significativo en este momento - era el elevado valor de los blancos. Estos se mostraron muy superiores a los obtenidos cuando las muestras eran mineralizadas mediante la mezcla ácida ( III.2.4.3. ). En un principio se venían utilizando  $H_2O_2$  30 % "Foret" y  $SO_4Fe.7H_2O$  "B.D.H." y, lógicamente, la sustancia responsable del aumento en el contenido en zinc de los blancos había de ser el  $SO_4Fe$ ; no obstante, se sustituyó el  $H_2O_2$  "Foret" por  $H_2O_2$  - "C.Erba", con lo que los blancos arrojaron resultados ligeramente inferiores, pero no en gran medida, por lo que, en realidad, esta sustitución no sería necesaria, aunque de -- hecho el resto de las determinaciones se llevó a cabo con este reactivo (  $H_2O_2$  36 % C.Erba ).

Con respecto al  $SO_4Fe.7H_2O$  "B.D.H.", según su - boletín de garantía, contenía un 0.01 % en Zn, lo que supone que, partiendo de 90 mg del producto, se introduce en la célula una cantidad de Zn del mismo orden de magnitud a la que se pretendía valorar.

Una posibilidad de eliminación o reducción de - este factor era la utilización del reactivo de calidad ----

"suprapur", lo que encarece de forma obvia el procedimiento de análisis propuesto. Se optó, por la sustitución de la sal por otro  $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  "Merck", con un contenido en Zn del 0.006 % ( aproximadamente la mitad que el B.D.H. ) y combinar la disminución de los valores de los blancos con la utilización de una solución de valoración de ditizona más diluida, con lo que las diferencias entre los volúmenes consumidos para las muestras y los blancos eran más notorias disminuyendo, por tanto, el error en las determinaciones.

Esto supone, como contrapartida, la necesidad de utilizar mayores volúmenes de solución de ditizona y, por tanto, las correcciones por variación de volumen son más significativas, aunque éste es un factor que, habitualmente, había sido tenido en cuenta.

Se adoptó, en definitiva, la utilización de  $\text{H}_2\text{O}_2$  36 % "C.Erba" y  $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  "Merck", como reactivos a utilizar en el ataque y los datos ofrecidos en la siguiente sección son los así obtenidos.

Otro problema lo constituye obviamente, el -- que al ser el  $\text{SO}_4\text{Fe}$ , el responsable máximo del valor de los blancos, es necesario para cada serie de determinaciones la realización de uno o más blancos simultáneos, -- siendo asimismo necesario, asegurarse de que tanto las -- muestras como los blancos contienen la misma cantidad de -- reactivo. Para ello se procedió a pesar mayores cantidades de  $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  que, momentos antes de su utilización se disolvían y llevaban a un volumen fijo, tomándose para todas las determinaciones porciones alícuotas convenientes de -- esta disolución. Se pesaban así, normalmente, 900 mg de  $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , que eran llevados a 10 ml con agua y se añadía a cada vaso de ataque, en el momento adecuado, 1.0 ml de --

esta disolución, comparandose así los resultados de cada serie con los de su blanco simultáneo correspondiente.

#### III.2.4.3.2.4.- DETERMINACIONES EN CMC-Na.

Aunque se disponía en este momento de tres --- muestras de CMC, marcadas como CMC-II, CMC-III y CMC-IV, - la muestra III había sido utilizada en todos los ensayos - previos de puesta a punto del método de mineralización y valoración, por lo que al llegar el momento de realizar -- medidas con carácter definitivo, apenas restaba cantidad de esta muestra para realizar un par de determinaciones, que, realizadas arrojaron resultados concordantes con los obtenidos anteriormente ( secciones III.2.4.2.4. y III.2.4.3.1.4. ). No obstante, al no haber podido realizar un - número de medidas suficiente, no se reflejan resultados en esta sección para dicha muestra, centrándonos únicamente en aquéllos obtenidos para las muestras II y IV.

Las muestras, en número de cinco por cada tipo de CMC, fueron mineralizadas y preparadas tal y como se ha descrito anteriormente y, tras pasar una vez a través del lecho aniónico, fueron llevadas a 100 ml con agua, tomándo se de cada una dos alícuotas de 10 ml ( 4 en los casos en los que los resultados mostraban mayor dispersión ), que - eran valoradas independientemente a 530 y 620 nm ( en aquellas con adición standard la valoración a 530 nm plantea - problemas, dada la mayor cantidad de Zn presente, por lo - que en estos casos se realizó un mayor número de valoraciones a 620 nm, comparándolas con el correspondiente valor del blancos obtenido también a 620 nm y no a la media correspondiente a 530 - 620 nm, como en el resto de las determinaciones ).

minaciones ), lo que supone un mínimo de 10 determinaciones por cada muestra, adoptando el valor medio de todas las determinaciones como valor más probable del contenido en Zinc de las muestras consideradas.

Los resultados de estas determinaciones se han reflejado en las Tablas LXV y LXVI, en las que los valores correspondientes a las determinaciones en blanco aparecen restados.

TABLA LXV

Determinaciones de Zn en CMC-II, por valoración extractiva-fotométrica con ditizona ( muestras mineralizadas por medio del reactivo de Fenton ).

det (n)	CMC (g)	Zn añadido (µg)	Zn encontrado (ppm) <sup>a</sup>
2	5.00	0.00	0.94
2	5.00	0.00	1.09
2	10.00	0.00	0.97
3	5.00	19.70	1.01
3	10.00	19.70	1.10

<sup>a</sup> los valores correspondientes a la adición standard han sido deducidos.

La desviación "standard", calculada sobre estos datos, resulta:

Std. Desv. = 0.04 ppm ( 4.0 % )

Max. Desv. = 0.08 ppm ( 8.0 % )

El contenido de Zn hallado para la muestra II, es pues de  $1.0 \pm 0.0$  ppm

TABLA LXVI

Determinaciones de Zn en CMC-IV por valoración extractiva-fotométrica con ditizona (muestras mineralizadas por medio del reactivo de Fenton).

det (n)	CMC (g)	Zn añadido ( $\mu$ g)	Zn encontrado (ppm) <sup>a</sup>
2	5.00	0.00	1.09
2	5.00	0.00	1.24
2	10.00	0.00	1.06
4	5.00	19.70	1.70
3	10.00	19.70	1.13

<sup>a</sup> los valores correspondientes a las adiciones standard han sido deducidos.

La desviación "standard" calculada con estos -  
datos resulta:

Std. Desv. = 0.13 ppm ( 20.8 % )

Max. Desv. = 0.40 ppm ( 33.3 % )

El contenido de Zn hallado para la muestra IV,  
es pues de:  $1.2 \pm 0.1$  ppm.

#### III.2.4.4.- RESUMEN DE DETERMINACIONES.

La determinación del contenido en Zn de las \*  
muestras de CMC-Na, tal y como ha sido descrito en seccio  
nes anteriores fué abordado por cuatro procedimientos di-  
ferentes;

- .- Determinación espectrofotométrica monocolor con ditizona  
por el método de Marczenko, sobre mineralizados obteni  
dos por medio de la mezcla sulfonitricoperclórica.
- .- Determinación espectrofotométrica monocolor con ditizona  
por el método de Westöö, sobre mineralizados obteni  
dos por medio de la mezcla sulfonitricoperclórica.
- .- Determinación por valoración extractiva-fotométrica con  
ditizona, en medio complejante cianuro, citrato, tiosulf  
fato, sobre mineralizados obtenidos por medio de la --  
mezcla sulfonitricoperclórica.

.- Determinación por valoración extractiva-fotométrica con ditizona en medio cianuro, citrato, tiosulfato, ( fluoruro ), sobre mineralizados obtenidos por medio del reactivo de Fenton.

Tal y como se ha expuesto, con excepción del - primero de los métodos ensayados, todos han arrojado resultados satisfactorios, resultados que, en forma comparativa, han sido resumidos en la Tabla LXVII.

TABLA LXVII

Resumen comparativo de los resultados obtenidos para la determinación de Zn en CMC-Na.

Método de mineralización <sup>a</sup>	Método de determinación <sup>b</sup>	Muestra (CMC-Na)	Zn hallado (ppm)
S.N.P.	Esp. Marczenko.	---	---
S.N.P.	Esp. Westoo	II	1.13
		III	1.24
S.N.P.	Val.Extrac.	II	1.57
		III	1.42
Fenton	Val Fxtrac.	II	1.02
		IV	1.24

<sup>a</sup> SNP = mezcla sulfonitricoperclórica ( II.2.1.b. ); Fenton = reactivo de Fenton ( II.2.1.c. ).

<sup>b</sup> Esp.Marczenko ( sección III.2.4.1. ); Esp.Westöo ( sección III.2.4.2. ); Val.Extrac. ( sección III.2.4.3. ).



### III.2.5.- DETERMINACION DE PLOMO.

La determinación del contenido de plomo en CMC, fué realizada por dos métodos basados en la formación y extracción del correspondiente quelato con ditizona. Estos métodos fueron aplicados sobre mineralizados obtenidos por medio de las técnicas del frasco de oxígeno, mezcla sulfonitricoperclórica y reactivo de Fenton. En el primer caso se realizó un estudio sobre la determinación monocolor sobre mineralizados por combustión y por medio de la mezcla ácida, obteniéndose resultados satisfactorios únicamente para la segunda alternativa. En el segundo caso se realizó un estudio sobre la aplicabilidad del método de reversión de Irving y Butler a mineralizados obtenidos mediante la mezcla sulfonitricoperclórica y el reactivo Fenton, habiendo arrojado ambos resultados satisfactorios.

Resultados, todos éstos, que son expuestos a --  
continuación.

#### III.2.5.1.- DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA MONOCOLOR CON DITIZONA.

El método aplicado en este caso fué el descrito en la sección II.2.5.3.a.

##### III.2.5.1.1.- ESPECTROS DEL COMPLEJO Y LA SOLUCION COMPLE- JANTE.

Se procedió primeramente a establecer la longitud de onda de trabajo a la que habrían de efectuarse las -

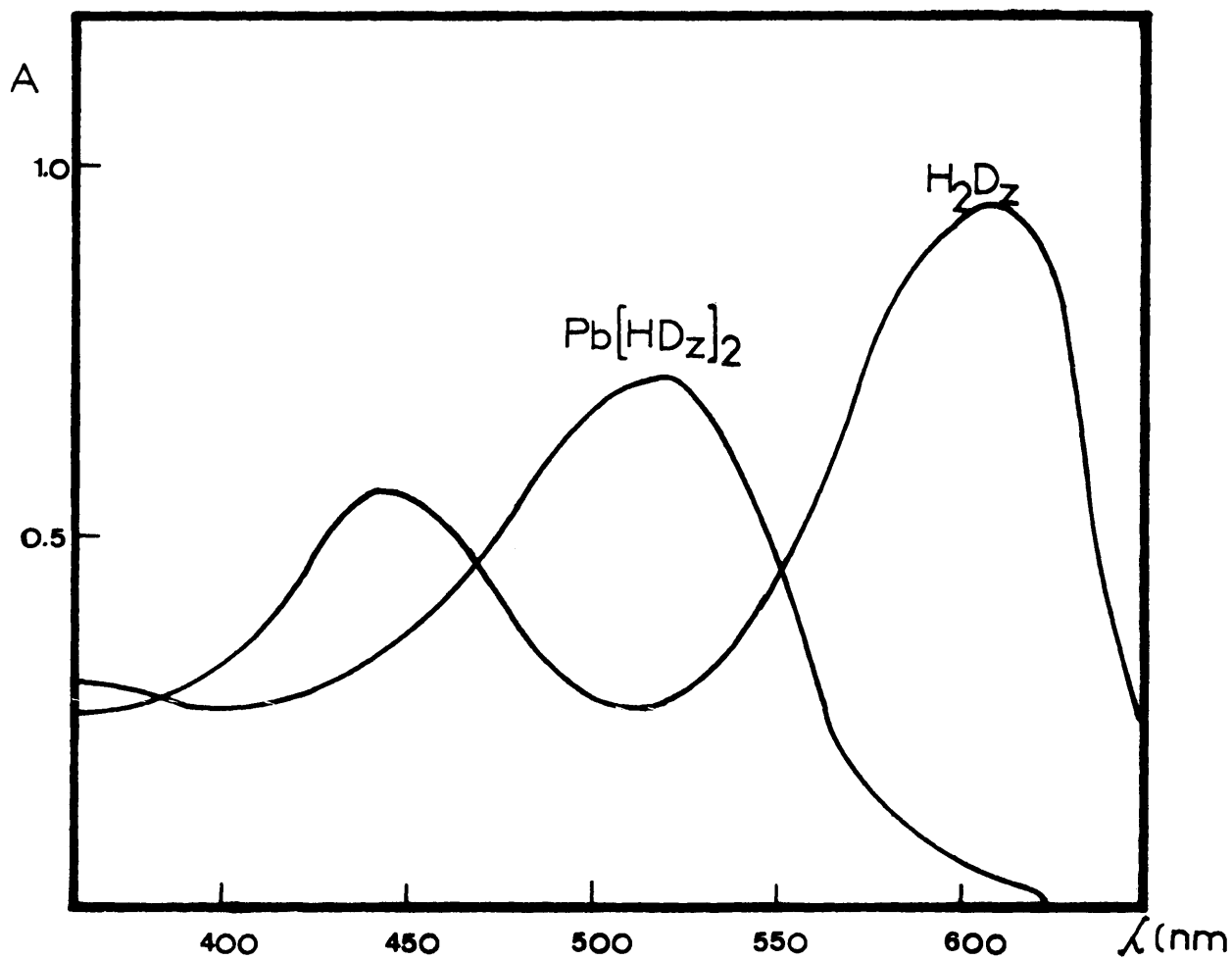
posteriores experiencias. Con este objeto se trazaron los espectros de la solución clorofórmica de ditizona y el -- correspondiente al ditizonato de plomo obtenido, por medida espectrofotométrica de una solución obtenida según el procedimiento descrito ( II.3.5.3.a. ), partiendo de un -- exceso de ión metálico.

Los resultados de este estudio en la región - 350 - 650 nm han sido representados gráficamente en la -- Figura 39, en la que puede apreciarse que la ditizona en solución clorofórmica presenta sus máximos a 440 y 610 nm y el ditizonato de plomo presenta su único máximo a 520 nm. La diferencia entre las absorbancias del complejo y el -- reactivo es máxima a 515 nm, por lo que fué ésta, la longitud de onda elegida para medidas posteriores.

#### III.2.5.1.2.- ESTABILIDAD DE LA SOLUCION DE DITIZONATO DE PLOMO ( EN CLOROFORMO ).

Se realizó seguidamente un estudio sobre la estabilidad de las disoluciones, una vez extraídas. Se prepararon así cantidades conocidas de ditizonato de plomo ex-- traídas a pH = 9.5 . Los ditizonatos en la fase clorofórmica fueron separados de la fase acuosa y filtrados directa-- mente en matraces volumétricos de 50 ml, secos. Estos matraces se mantuvieron en la oscuridad, midiendo las correspondientes absorbancias a diferentes tiempos.

FIGURA 39



Espectros de absorción de las soluciones clorofórmicas de ditizona y ditizonato de plomo.

Las lecturas fotométricas obtenidas para diversas cantidades de plomo ( en el rango 10 - 100  $\mu\text{g}$  ), en el intervalo de tiempo 0 - 24 horas, mostraron una aceptable coincidencia, por lo que se estableció, como precaución el medir las soluciones lo antes posible y, de no poder hacerse ésto, guardarlas en la oscuridad hasta el momento de la medida, que no debe distanciarse del correspondiente a la preparación y extracción.

#### III.2.5.1.3.- TRAZADO DE LA FUNCION DE CALIBRADO.

Para la obtención de la recta de calibrado se procedió a la formación y extracción del ditizonato a partir de cantidades exactamente medidas de solución standard de Pb(II), según el proceso descrito ( II.3.5.3.a. ).

Las determinaciones fueron efectuadas como mínimo por triplicado y los resultados obtenidos han sido -- reproducidos en la Tabla LXVIII, y representados gráficamente en la Figura 40.

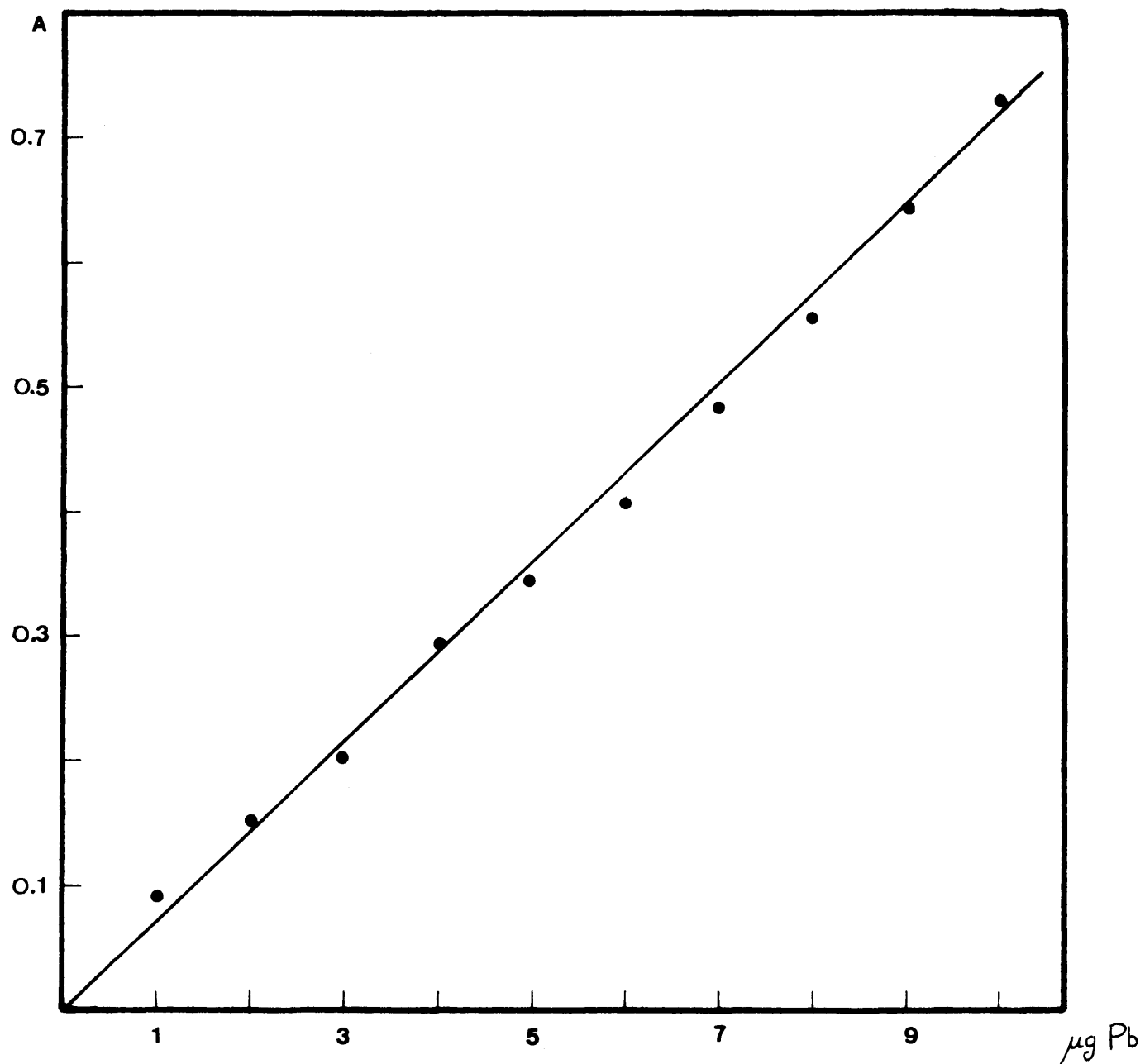
A partir de estos datos se ha calculado y coeficiente de extinción molar aparente para el quelato de  $7.3 \times 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

TABLA LXVIII

Datos para la construcción de la gráfica de cali  
brado en la determinación monocolor de Pb con dit  
ditizona ( $\lambda = 515 \text{ nm}$  ;  $l = 1.0 \text{ cm}$ ; referencia  
 $\text{Cl}_3\text{CH}$  ; vol. final en todas las determinaciones  
= 50 ml )

det. (n)	Pb(II) ( $\mu\text{g}$ )	Absorbancia	$\bar{A}$	$\bar{A} - \bar{A}_{\text{blanco}}$
6	0.0	0.002; 0.012 0.003; 0.000 0.005; 0.010	0.005	-----
3	10.0	0.097; 0.106 0.092	0.098	0.093
3	20.0	0.150; 0.171 0.146	0.156	0.151
3	30.0	0.208; 0.201 0.204	0.204	0.199
3	40.0	0.292; 0.313 0.289	0.298	0.293
3	50.0	0.342; 0.360 0.358	0.347	0.342
3	60.0	0.406; 0.411 0.404	0.407	0.402
3	70.0	0.483; 0.480 0.498	0.487	0.482
3	80.0	0.557; 0.561 0.553	0.557	0.552
3	90.0	0.644; 0.639 0.658	0.647	0.642
3	100.0	0.734; 0.738 0.717	0.730	0.725

FIGURA 40



Curva de calibrado para la determinacion monocolor  
de Pb con ditizona

#### III.2.5.1.4.- PUESTA A PUNTO DEL METODO DE COMBUSTION.

Con el fin de estimar la aplicabilidad del método del frasco de oxígeno para los fines previstos se procedió a realizar una serie de combustiones de control.

Se ~~par~~tió de una solución de acetato de plomo normalizada que fué diluida convenientemente a fin de conseguir una concentración final adecuada, de tal manera, -- que al tomar en las cápsulas de gelatina volúmenes de estas soluciones, no superiores a 0.2 ml. pudieran depositarse 10, 20, .... 100  $\mu$ g de Pb.

Una vez depositada la disolución en las cápsulas, éstas son sometidas a la acción de una lámpara infrarroja, durante 10 - 15 minutos, tiempo suficiente para --- llevar a sequedad la disolución. Estas cápsulas una vez -- secas, son envueltas en el papel de filtro y quemadas en -- la forma descrita ( sección II.2.1.a. ), procediéndose, -- una vez absorbidos los gases, a la determinación del plomo en las disoluciones resultantes.

Paralelamente se realizaron una serie de determinaciones en blanco, cuyo valor medio ( 0.003 unidades de absorbancia ), aunque prácticamente despreciable, ha sido -- restado en los datos que se ofrecen, para estas experien-- cias, en la Tabla LXIX.

De los resultados de esta Tabla puede apreciar se una seria falta de reproducibilidad, probablemente atribuable a combustiones incompletas de la muestra sobre los soportes de vidrio. En la gráfica de la Figura 41, en la -- que se han representado los errores de las diferentes deter

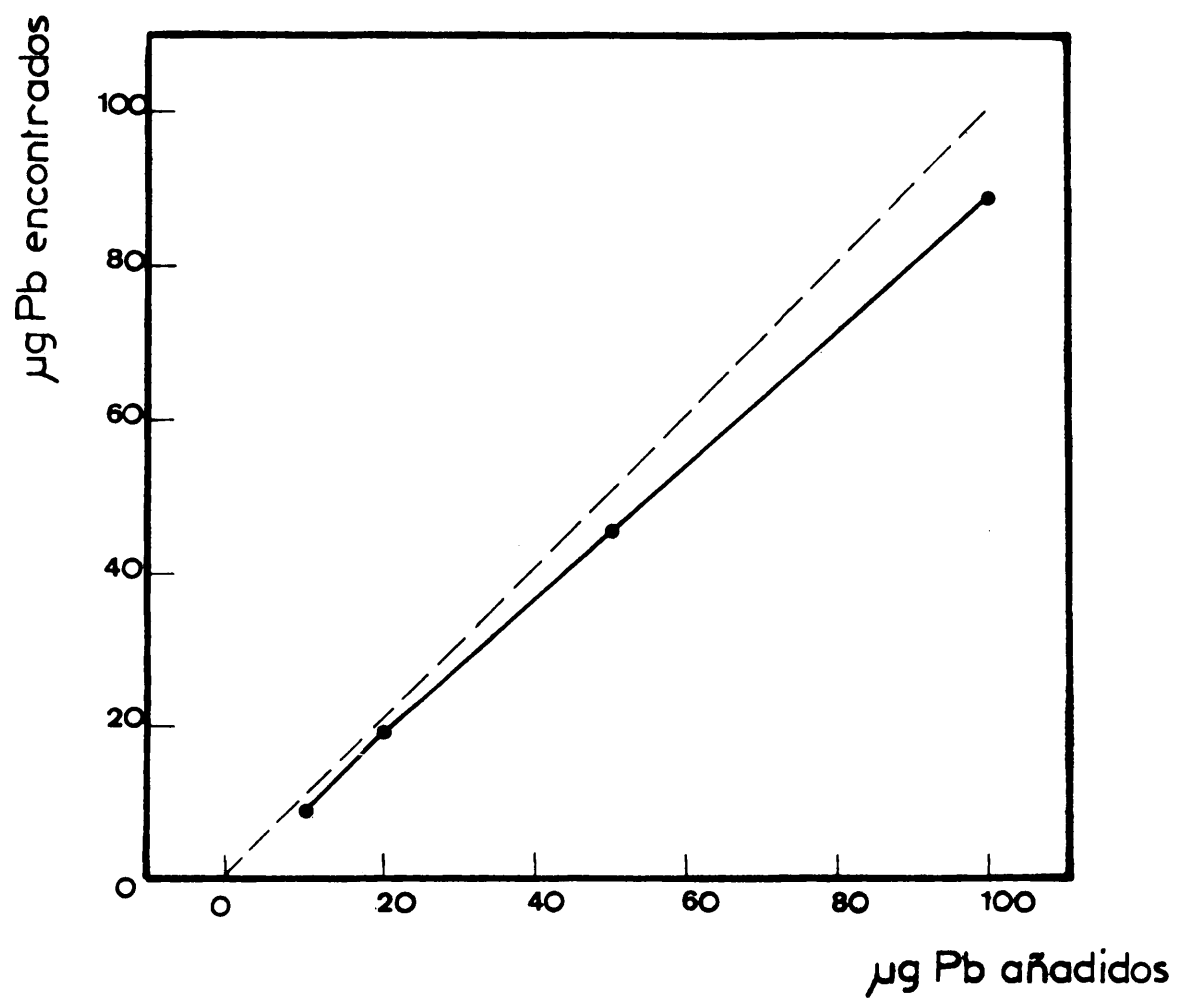
TABLA LXIX

Puesta a punto del método de combustión para la determinación de plomo con ditizona ( solución absorbente: 25 ml - de agua + 2 ml de ClH concentrado )

det (n)	Pb(μg)		$\bar{X}$ (ug Pb)	$\bar{\epsilon}$ %	Desviación típica	
	puestos	hallados			absoluta	%
6	10.0	8.4; 9.0; 8.4	8.8	-12.1	0.78	7.8
		9.3; 9.9; 7.7				
6	20.0	18.6; 18.2; 20.7	19.0	- 6.0	0.92	4.6
		19.5; 18.5; 18.7				
6	50.0	53.3; 46.3; 45.5	45.6	-10.9	5.06	10.0
		40.4; 39.8; 48.4				
6	100.0	83.6; 87.2; 90.7	88.7	-11.3	6.03	6.0
		86.2; 99.9; 84.5				



FIGURA 41



Desviaciones en la recuperacion de Pb

----- ( funcion teórica )

minaciones respecto a los valores teóricos, puede observarse que los errores son tanto mayores cuanto mayor es la cantidad de plomo sometida a combustión, lo que parece confirmar la suposición de que los errores sean debidos a combustión incompleta. La utilización de papel de filtro impregnado en nitrato potásico, con el objeto de incrementar la acción oxidante durante la combustión, no mejoró los resultados en ningún caso.

El intervalo de error ( siempre por defecto ) encontrado en las determinaciones estuvo comprendido entre el 6 - 12 %, que pareció aceptable en microanálisis, por lo que los resultados se dieron por satisfactorios.

#### III.2.5.1.4.1.- DETERMINACIONES EN CMC-Na MINERALIZADA

##### POR MEDIO DE LA TECNICA DEL FRASCO.

Como se pudo observar en experiencias anteriores con otros elementos, el principal problema planteado por la CMC-Na era su gran volumen específico y, por tanto, las serias limitaciones que se evidencian en lo que respecta a la cantidad de muestra mineralizable en una sola operación.

Las determinaciones efectuadas en primer término no arrojaron resultados superiores a los de los blancos, por lo que procedió a quemar muestra en operaciones sucesivas sobre la misma disolución absorbente, en la misma forma ya descrita para el caso del azufre ( sección III.2.1.2.2. ). Operando en esta forma se consiguió someter a combustión cantidades de muestra del orden de 560 mg, a pesar de

lo cual, los valores de absorbancia obtenidos se sitúan el límite de sensibilidad del método en las condiciones establecidas.

En definitiva, los resultados obtenidos en este caso son únicamente semicuantitativos, pudiendo asegurar únicamente, en función de las experiencias realizadas, que el contenido de plomo en la muestra investigada (CMC-III ), es menor que 3.5 ppm .

#### III.2.5.1.5.- PUESTA A PUNTO DEL METODO, CON MINERALIZACION POR MEDIO DE LA MEZCLA SULFONITRICOPERCLORICA.

Con objeto de mejorar el límite de detección, - anteriormente establecido se procedió a la puesta a punto - del método de mineralización por medio de la mezcla sulfo--nitricoperclórica, en cuyo caso era factible partir de --- muestras diez veces superiores a las utilizadas mediante la - técnica del frasco de oxígeno.

Puesto que durante el proceso de mineralización por la mezcla en cuestión ( sección II.2.1.b. ), es preciso llevar a cabo una prolongada evaporación , se procedió a la comprobación experimental de las posibles pérdidas que puedan producirse en el contenido en plomo de las muestras durante la mineralización.

Para ello se realizaron ensayos de control en - que se sometieron cantidades exactamente medidas de solución standard de acetato de plomo a determinación, de tal manera,

TABLA LXX

Control de la recuperación de Pb en mineralizaciones efectuadas por medio de la mezcla sulfonitrico-perclórica de muestras de CMC-Na.

det. (n)	Pb añadido ( $\mu$ g)	Absorbancia	$\bar{A}$	$\bar{A} - \bar{A}_b$
3	0.0	0.022 0.015 0.024	0.020	-----
3	10.0	0.090 0.091 0.090	0.090	0.070 <sup>a</sup>
3	10.0	0.097 0.096 0.092	0.094	0.074 <sup>b</sup>
3	20.0	0.153 0.174 0.159	0.162	0.142 <sup>a</sup>
3	20.0	0.150 0.171 0.146	0.164	0.144 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> absorbancias medias corregidas para blancos y debidas a soluciones sometidas al proceso de evaporación prolongada, en ausencia de CMC-Na.

<sup>b</sup> absorbancias medias corregidas para blanco y, debidas a soluciones no sometidas al proceso de evaporación.

que en unos casos no sufrían ningún proceso previo y, en - otros eran sometidos a evaporación prolongada con la mezcla ácida.

En la Tabla LXX, se reproducen los resultados obtenidos en estas experiencias, pudiendo observarse que, - en ambos casos ( sin mineralización; con mineralización ) - resultan similares, lo que permite afirmar, que durante el proceso de ataque no se producen pérdidas en el contenido - de plomo incorporado a las disoluciones.

#### III.2.5.1.5.1.- DETERMINACIONES EN CMC-Na MINERALIZADA POR MEDIO DE LA MEZCLA SULFONITRICOPERCLORICA.

Se llevaron a cabo determinaciones con cantidades de 5.0 g de CMC-III, en la forma descrita en las secciones II.3.5.1.b. y II.3.5.3.a.

Las determinaciones fueron efectuadas sobre muestra aislada y se comprobaron los resultados obtenidos mediante determinaciones con adición de una cantidad fija de solución standard de Pb.

Los resultados obtenidos han sido reproducidos - en la Tabla LXXI.

Los resultados reflejados en esta Tabla son coincidentes, tanto para muestras sin adición patrón, como con -- ella, y se puede deducir que el contenido en Pb de la muestra investigada es de  $0.6 \pm 0.1$  ppm de Pb, que está muy por

debajo del máximo permitido por la legislación internacional al respecto ( I.2.3.4. ), que es de 10 ppm.

TABLA LXXI

Determinaciones de Pb por el método del monocolor con ditizona en CMC-III, mineralizada por medio - de la mezcla sulfonitricoperclórica.

muestra (g)	Pb añadido (µg)	Pb hallado (µg)	Pb en muestra <sup>a</sup> (ppm)
5.0	0.0	3.3	0.6
5.0	0.0	2.7	0.5
5.0	0.0	3.0	0.6
5.0	0.0	4.3	0.8
5.0	0.0	3.0	0.6
5.0	3.0	5.1	0.4
5.0	3.0	5.9	0.6
5.0	3.0	5.4	0.5
5.0	15.0	18.6	0.7
5.0	15.0	17.9	0.6
5.0	15.0	18.9	0.8

<sup>a</sup> los valores correspondientes a las determinaciones en blanco y adiciones standard han sido deducidos.

El valor del contenido medio en plomo es pues de 0.61 ppm.

La desviación "standard" calculada con los datos de la Tabla anterior resulta:

Std. Desv. = 0.12 ppm ( 19.5 % )

Max. Desv. = 0.19 ppm ( 31.1. % )

#### III.2.5.2.- DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA CON DITIZONA POR EL METODO DE REVERSION DE IRVING Y BUTLER.

La comprobación de los resultados anteriormente expuestos fué efectuada por medio del método de reversión - de Irving y Butler, descrito en la sección II.3.5.3.b.

Tal y como se dijo en la sección II.3.5., en las condiciones óptimas para la extracción del plomo con ditizona, también el Bi(III) era completamente extraído a la fase orgánica.

En los resultados de la sección III.2.5.1.5.1., y en las experiencias realizadas con este objeto se asumió que las muestras no habrían de contener Bi suficiente como para alterar estos resultados. No obstante y, una vez obtenidos resultados cuantitativos respecto a la concentración de plomo en las muestras, pareció interesante el establecer las condiciones para esta determinación, eliminando previamente el Bi, para lo que fué elegido el método colorimétrico

de reversión con ditizona cuya ventajas e inconvenientes - han sido descritos en secciones anteriores ( I.6.1.3.1., y II.3.5. ).

Este procedimiento de determinación fué aplicado sobre mineralizados procedentes de ataque por medio de la mezcla sulfonitricoperclórica y por medio del reactivo de Fenton.

En el primer caso y en la serie de experiencias anteriores ( sección III.2.5.1.5. ) había sido comprobado experimentalmente que no se producían pérdidas de Pb durante el ataque, por lo que en esta ocasión se dieron por sabidos estos datos, procediéndose a efectuar un estudio sobre la recuperación del Pb en mineralizados obtenidos por medio del reactivo Fenton, cuyos resultados pusieron de manifiesto la necesidad de adición de algún tipo de materia orgánica a los blancos, lo que ya ha sido discutido en la sección III.1.3.4.

Una vez establecidas las condiciones óptimas -- para la mineralización de las muestras se procedió a la --- puesta a punto del método de determinación espectrofotométrica de plomo por reversión. Este proceso supuso la superación de las siguientes etapas:

#### III.2.5.2.1.- TRAZADO DE LA FUNCION DE CALIBRADO.

Se procedió, primeramente, al trazado de una -- línea de calibrado, según el procedimiento descrito por --- Irving y Butler (345) con estos fines y que consiste en mezclar cantidades variables de solución "standard" de Pb(II)



( x ml de solución de Pb(II)) con (5-x) ml de solución 1% de  $\text{NO}_3\text{H}$ , en un embudo de decantación de 50 ml. Se añaden a esta disolución 1.5 ml de solución 5% de CNK y 1.0 ml de solución 20 % de citrato amónico. Se añaden, finalmente, 2.5 ml de agua ( libre de metales ) y 7 ml de solución - standard de ditizona en  $\text{Cl}_4\text{C}$ .

Se agita la mezcla, vigorosamente durante un - minuto. Se separan las fases ( con las precauciones descrititas en las secciones II.3.5.2. y II.3.5.3.b.) y, aproximadamente la mitad da la fase orgánica obtenida de esta forma ( SOLUCION 1 ), se somete al proceso de reversión ( descrito en la sección II.3.5.3.b. ), obteniéndose la nueva solución orgánica revertida ( SOLUCION 2 ).

Los valores de reversión obtenidos por diferencia de las absorbancias (  $A_2 - A_1$  ) y corregidos para el valor del blanco son representados frente a la concentración en términos de la cantidad absoluta de Pb, puesta inicialmente.

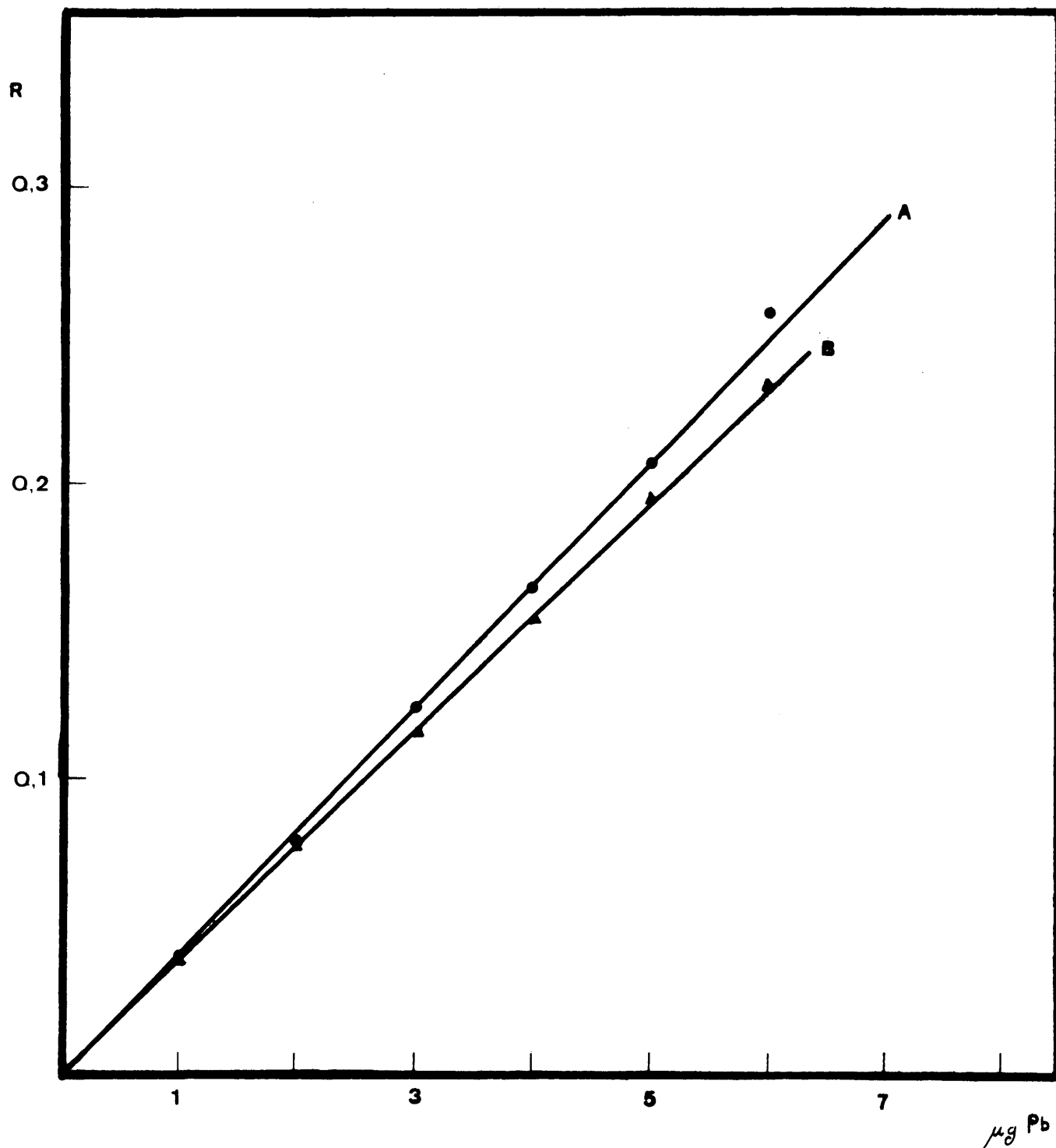
Los resultados obtenidos por aplicación del - procedimiento anterior, han sido reflejados en la Tabla -- LXXII y, han sido, asimismo, representados gráficamente en la Figura 42 ( línea A ).

El cálculo estadístico de estos resultados, realizado a partir de las 8 determinaciones efectuadas sobre 3.0  $\mu\text{g}$  de Pb arroja los siguientes parámetros:

Std. Desv. = 0.011 unidades de absorbancia  
equivalentes a un 10 %

Max. Desv. = 0.23 unid. de absorbancia ( 20 % )

FIGURA 42



Curvas de calibrado para la determinación de Pb por el método de reversion de Irving y Butler

- ▲ proceso completo de doble extracción
- únicamente la segunda parte

TABLA LXXII

Datos de la gráfica de calibrado para el método  
de Irving y Butler en la determinación de plomo  
(  $\lambda = 620 \text{ nm}$  ;  $l = 1.0 \text{ cm}$ ; referencia =  $\text{Cl}_4\text{C}$  )

det. (n)	Pb(II) ( $\mu\text{g}$ )	$A_1$	$A_2$	R	$\bar{R}$
6	0.0	0.553 0.544 0.584 0.556 0.554 0.580	0.567 0.599 0.584 0.567 0.582 0.578	0.014 0.015 0.000 0.011 0.028 -----	0.013
2	1.0	0.451 0.471	0.488 0.515	0.037 0.044	0.040
2	2.0	0.412 0.344	0.490 0.453	0.078 0.109	0.093
8	3.0	0.512 0.442 0.476 0.473 0.472 0.474 0.490	0.632 0.592 0.610 0.573 0.605 0.606 0.607	0.120 0.130 0.134 0.100 0.133 0.132 0.117	0.123
5	4.0	0.489 0.487 0.454 0.448 0.445	0.640 0.637 0.594 0.614 0.607	0.151 0.148 0.140 0.168 0.162	0.154
2	5.0	0.428 0.407	0.628 0.623	0.200 0.216	0.208
2	6.0	0.340 0.346	0.612 0.594	0.272 0.248	0.260
2	7.0	0.337 0.339	0.609 0.628	0.272 0.279	0.275
1	7.0	0.323	0.623	0.300	0.300

El siguiente paso consistió en el trazado de una línea de calibrado obtenida por aplicación del proceso completo de determinación, esto es, sometiendo cantidades variables de solución standard de Pb al proceso de extracción y reversión preliminar, realizando las medidas fotométricas sobre las fases orgánicas, obtenidas por el procedimiento citado anteriormente, sobre este primer refinado orgánica.

Los resultados obtenidos son bastante similares a los de la Tabla LXXII, pero se diferencian fundamentalmente en que los blancos son ligeramente más altos ( hecho lógico, debido sin duda, a la intervención de mayores cantidades de reactivos ), y los valores de reversión para cantidades de Pb del orden 3 - 7  $\mu\text{g}$  son algo inferiores y ligeramente menos reproducibles ( lo que debe justificarse en función del empleo de un proceso más elaborado y, por tanto, más sujeto a pérdidas ). La recta así obtenida se ha representado gráficamente en la Figura 42 ( línea B ), y fué ésta, precisamente, la utilizada para las medidas en muestra, ya que el proceso de elaboración de una y otras es el mismo y, por tanto, los errores deben ser similares.

#### III.2.5.2.1.1.- INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE REACTIVO,

Puesto que en la segunda fase del proceso de determinación fotométrica ( sección II.3.5.3.b. ) del Pb, había de utilizarse una cantidad fija de ditizona, se realizó un estudio sobre cuál debería ser esta cantidad, en función de la cantidad esperada de Pb presente en las muestras y, con fines de deducción de la forma y variación

de la línea de calibrado, en función de cual pudiera ser la cantidad de reactivo utilizada.

Para ello se utilizó una solución standard de ditizona, preparada diluyendo 1 ml de la solución stock -- ( sección II.1.1. ) a 25 ml con  $\text{Cl}_4\text{C}$ .

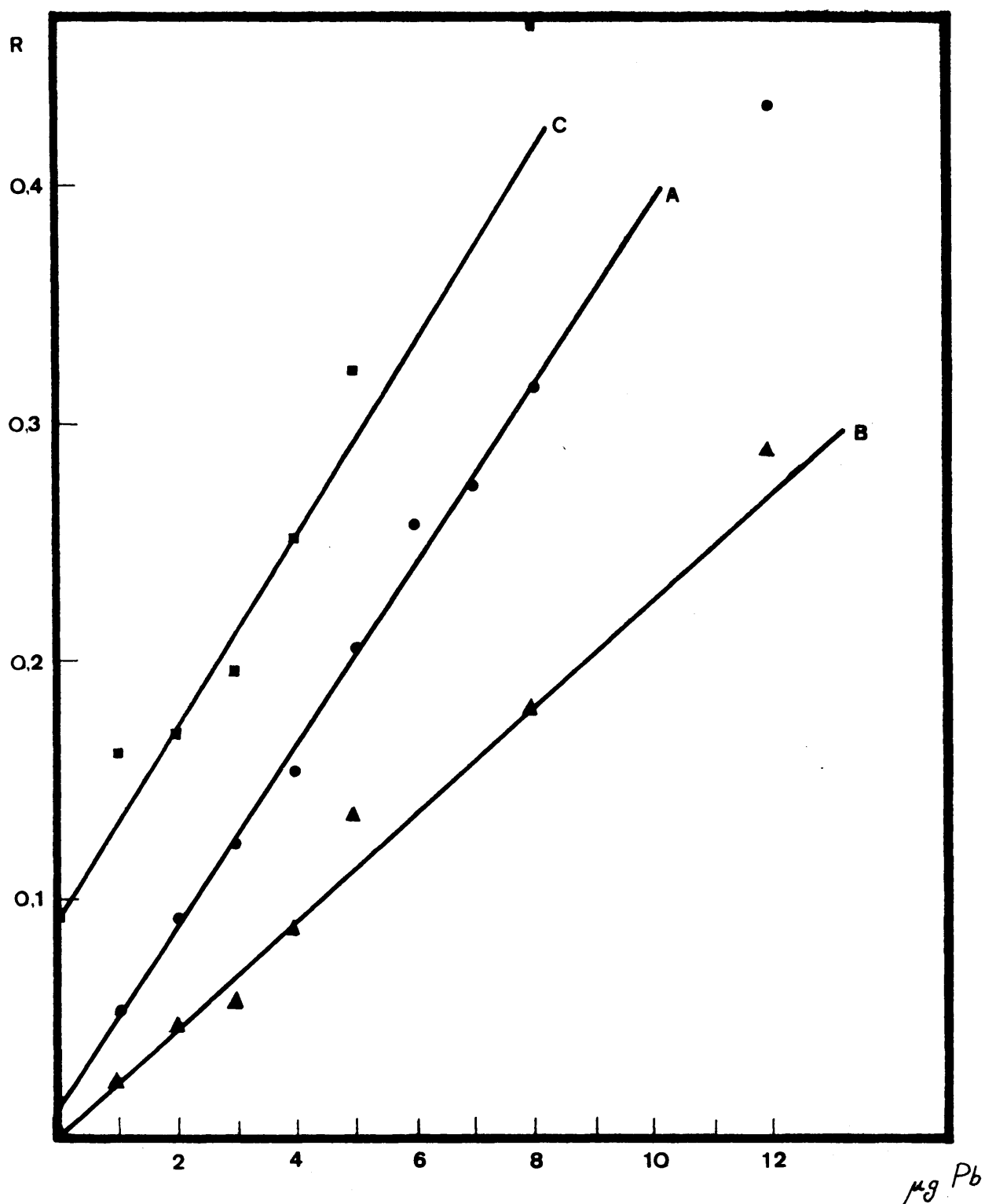
Se prepararon tres series de medidas, añadiendo para la extracción y determinación de cantidades variables de Pb, 5, 7 ó 10 ml de esta solución de ditizona, siguiendo el procedimiento descrito en la sección III.2.5.2. 1., para el trazado de la función de calibrado (A).

Los resultados obtenidos en estas determinaciones para 0.0 , 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 8.0 y 12.0  $\mu\text{g}$  absolutos de Pb han sido representados gráficamente en la ---- Figura 43 ( curva A = 7 ml de ditizona ; curva B = 10 ml de ditizona; curva C = 5 ml de ditizona ).

A la vista de estas gráficas puede deducirse que:

- .- Los blancos disminuyen al aumentar la cantidad de reactivo, siendo prácticamente despreciables cuando se utilizan 10 ml de solución de ditizona.
- .- La ley de Beer se cumple en mayor extensión -- ( mayor intervalo de concentraciones de Pb ), cuanto mayor es la cantidad de reactivo utilizada.
- .- La sensibilidad en la determinación aumenta al disminuir la cantidad de reactivo utilizada.

FIGURA 43



Estudio de la influencia de la cantidad de reactivo sobre la curva de trabajo en el método de reversión

- 7 ml sol std de ditizona
- ▲ 10 ml " " " "
- 5 ml " " " "

.- Para cantidades de reactivo inferiores a 7 ml la sensibilidad no aumenta significativamente y si el valor de los blancos y la dispersión de los resultados siendo necesario, además, el uso de microcubetas para la realización de las medidas fotométricas.

A la vista de estos resultados ha parecido más favorable la utilización de 7 ml de solución de ditizona - para las cantidades de Pb esperado y la utilización de células de vidrio de tamaño normal en la fotometría.

En aquellos casos en los que la cantidad de plomo sea superior a lo previsto y, por tanto, los valores de reversión encontrados no correspondan a la zona lineal del calibrado, el problema puede ser fácilmente solventado, -- disminuyendo la cantidad de muestra mineralizada o, tomando una alícuota conveniente de la solución nítrica procedente de la reversión del primer refinado orgánico, lo que permite trabajar, siempre, con una sola recta de calibrado, trazada con la cantidad de ditizona elegida.

#### III.2.5.2.1.2.- INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DEL REACTIVO.

Fué, asimismo, estudiada la influencia de la - concentración de la solución de ditizona a utilizar en las determinaciones.

Dado que el proceso de medida se fundamenta en la diferencia de absorbancia derivada de una cierta cantidad

de reactivo en disolución, antes y después del proceso de reversión, era presumible ( tal y como advierte Irving -- (435)), una fuerte influencia por parte de este factor.

Para el estudio se preparó una disolución --- "stock" de ditizona y por dilución de ésta con  $\text{Cl}_4\text{C}$ , se obtuvieron soluciones "standard" de diferente concentración . Se prepararon así, soluciones con doble ( solución A ) y mitad de concentración ( solución B ) ( 2 ml del -- "stock" y 0.5 ml del "stock", llevados a 25 ml, respectivamente ), de la solución que se venía utilizando normalmente ( 1 ml del "stock" llevado a 25 ml ) , Se trazaron con 7 ml de estas soluciones gráficas de calibrado para 0.0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 8.0 y 12.0  $\mu\text{g}$  de Pb, según el procedimiento descrito ( sección III.2.5.2.1. ).

Los resultados obtenidos han sido representados gráficamente en la Figura 44.

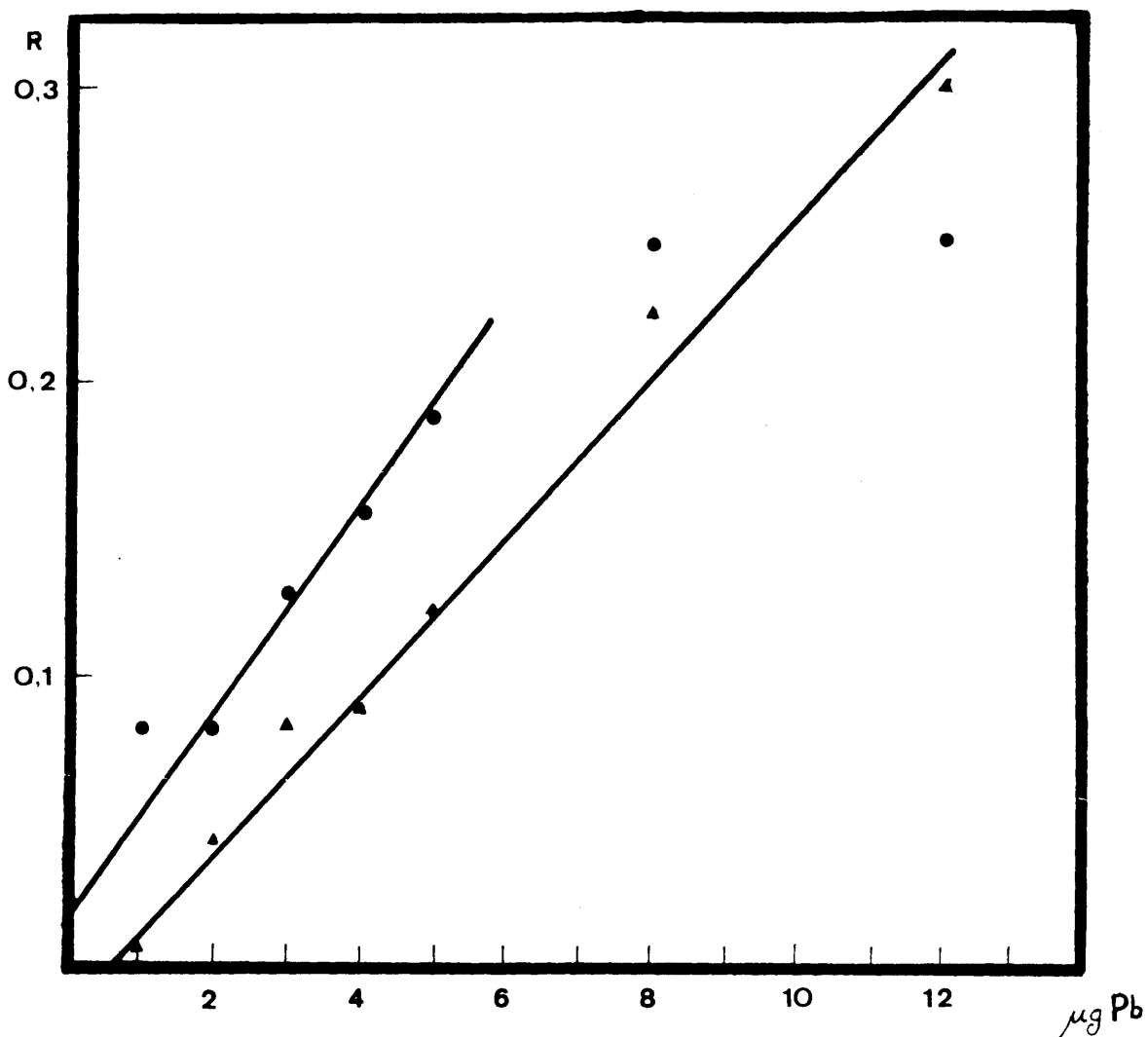
En ella podemos ver que la sensibilidad del método desciende al aumentar la concentración del reactivo, mientras que el intervalo de utilización es directamente -- proporcional a la concentración.

Por otra parte, al disminuir la concentración del reactivo los errores son mucho mayores y el intervalo de cantidades de plomo para las que resulta útil el método, es sensiblemente menor, aumentando en cambio la sensibilidad.

Otro factor a considerar lo suponen los valores de absorbancia obtenidos y de cuya diferencia se obtuvieron los valores de R, representados en la Figura 44. Así para valores obtenidos cuando se utilizaba la solución A ( 2 ml



FIGURA 44



Estudio de la influencia de la concentración del reactivo sobre la curva de trabajo en el método de reversión

- sol. B, ( 0.5 ml stock llevados a 25 ml )
- ▲ sol. A ( 2 ml stock llevados a 25 ml )

llevados a 25 ml ), eran, para las respectivas absorbancias del orden de 0.7 - 0.9; mientras los obtenidos cuando se -- hacía uso de la solución B ( 0.5 ml --► 25 ml ), eran del orden de 0.05 - 0.2 .

La solución que, normalmente, había de utilizarse, ( 1 ml --► 25 ml ), presentaba absorbancias del orden de 0.4 - 0.5, que corresponden a la zona de menor error fotométrico del aparato. Esta disolución representaba, por - otra parte, una situación intermedia de sensibilidad e intervalo de utilización, para las muestras de que se disponía.

La conclusión lógica de estas experiencias es que, en cada caso, es conveniente el realizar un estudio -- previo semicuantitativo del contenido del metal en las muestras a analizar, eligiendo en función de estos datos semi-- cuantitativos disponibles, el rango de concentración y cantidades de reactivo a utilizar.

Es también, necesario resaltar que, puesto que la concentración de la disolución de reactivo es un factor crítico, resulta necesario que la solución madre utilizada para el trazado de la curva de calibrado, sea la misma - utilizada para las medidas en las muestras y, si esta so-- lución permanece algún tiempo almacenada, resulta necesario antes de su utilización en muestras, la comprobación de --- algún punto de la curva de calibrado, dados los conocidos problemas de inestabilidad que estas disoluciones plantean.

#### III.2.5.2.2.- ESTUDIO DE INTERFERENCIAS.

La determinación de Pb con ditizona, en cualquiera de sus variantes, constituye un método clásico de análisis para este elemento y, por tanto, las posibles interferencias y su corrección han sido estudiadas ya de forma casi exhaustiva.

La presencia de cianuro en el medio acuoso es, perfectamente adecuada para evitar la coextracción de Ag, - Hg, Pd, Au, Cu, Zn, Cd, Ni, y Co como ha sido discutido en la sección II.3.5.. No ha parecido pues, de interés realizar un nuevo estudio sobre las posibles interferencias de - estos elementos, por otra parte, minoritarios o inexistentes, en este tipo de muestras.

Unicamente era presumible una cierta interferencia del Fe(III), único metal presente en cantidad importante, al final del proceso de mineralización ( si este fué -- realizado por medio del reactivo Fenton ). Ha sido, pues, - éste, el único elemento estudiado, tal y como se describe - en las siguientes secciones.

##### III.2.5.2.2.1.- ESTUDIO DEL EFECTO DEL ION Fe(III) SOBRE EL PROCESO.

El Fe(III) ( como ya se ha dicho ) no forma, --- prácticamente ditizonatos, por lo que no era de esperar que su presencia produjera ningún tipo de interferencia aditiva al color de los extractos orgánicos, y, en cualquier caso, esta aportación sería compensada, teóricamente por el método de reversión empleado.

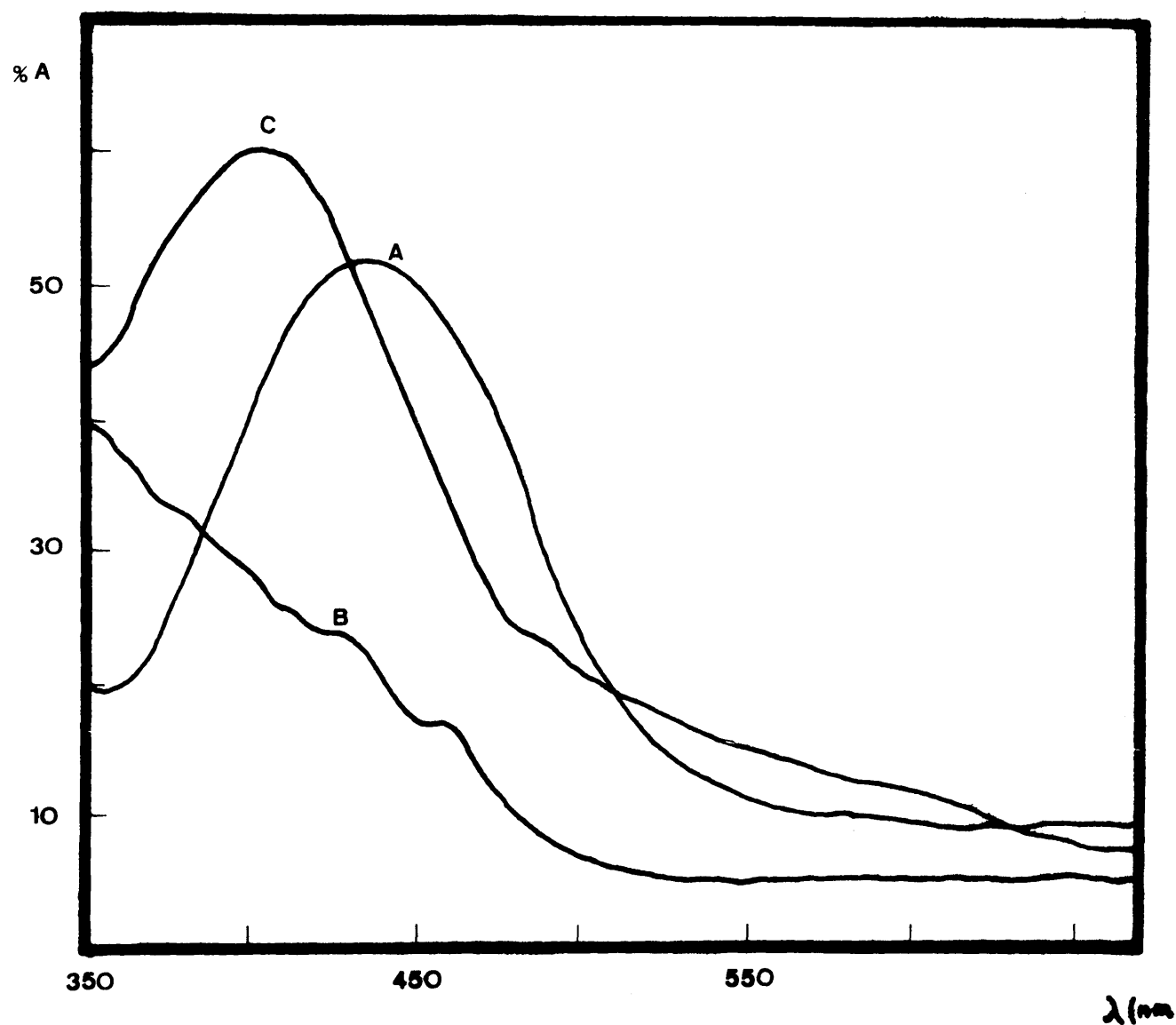
Por el contrario, sí era previsible una fuerte interferencia debida a su poder oxidante, o al del ferric-ionuro, formado en el medio utilizado. Esta característica - le hace responsable de la destrucción oxidativa de la ditizona que, en su presencia, pasa a compuestos ( diferentes según las condiciones ( 545,546,547,548,549)) de tipo diazona, de color amarillo o pardo, totalmente inertes comparativamente con las reacciones manifestadas por el reactivo original.

El método experimental, descrito por Irving y - Butler (345) recomienda la adición, en las primeras fases de extracción del plomo. de una cantidad apropiada de citrato amónico 50%, para evitar la precipitación del Fe(III) - al estado de hidróxido y de 1.0 ml de hidroxilamina 20 %, a fin de prevenir la oxidación de la ditizona.

Las primeras experiencias realizadas con diversas cantidades de plomo y una cantidad de Fe(III) ( 23.1 -- mg ), ligeramente superior a la presente en los ataques mediante el reactivo de Fenton ( 18 mg aproximadamente ), ---- confirmaron las suposiciones hechas, en el sentido de que las cantidades, tanto de citrato como de hidroxilamina, recomendadas por Irving y Butler, no eran suficientes como -- para prevenir la oxidación de la ditizona en nuestras condiciones.

El resultado de estas experiencias se traducía en la obtención de soluciones orgánicas de color amarillo pálido, indiferentes al proceso de reversión ( los valores de R obtenidos eran de 0.000 unidades de absorbancia ). -- El espectro de estas disoluciones orgánicas ha sido representado en la Figura 45 ( gráfica A ), junto con el de soluciones similares obtenidas por oxidación de la ditizona por la luz y el calor ( gráfica B ) y por el agua oxigenada

FIGURA 45



Espectros de algunos productos de oxidación de la ditizona

A ditizona oxidada por Fe(III) ( $\lambda_{\text{max}} = 430 \text{ nm}$ )

B ditizona oxidada por la luz y el calor

C ditizona oxidada por  $H_2O_2$  30% ( $\lambda_{\text{max}} = 405 \text{ nm}$ )

(gráfica C ), lo que confirma los resultados de Irving, en el sentido de que son diversos los productos de oxidación obtenidos, según las condiciones del proceso, lo que permite diferenciar este efecto del producido por la posible -- eliminación incompleta de la  $H_2O_2$ , en los ataques de muestra, que pudieran afectar el proceso en forma similar al  $Fe(III)$ .

Otro efecto observado es el hecho de que los -- mineralizados, no deben ser neutralizados antes de la adición de citrato ya que, en este caso el hidróxido formado, muestra serias dificultades para su posterior disolución -- al añadir el citrato.

Es preferible, por el contrario, llevar a cabo el procedimiento en la forma descrita en las secciones --- II.3.5.2. y II.3.5.3.b., ésto es, añadir unas gotas de amoníaco concentrado para neutralizar en parte el residuo ácido y, después añadir la cantidad de citrato amónico necesaria, prosiguiendo, acto seguido, la neutralización hasta -- viraje del indicador.

#### III.2.5.2.2.2.- ELIMINACION DEL EFECTO INTERFERENTE DEL

##### Fe(III).

Una vez comprobados los efectos producidos por el hierro presente en los mineralizados se planteó la necesidad de su eliminación.

Se describen diversas posibilidades en la bibliografía (331), en este sentido:

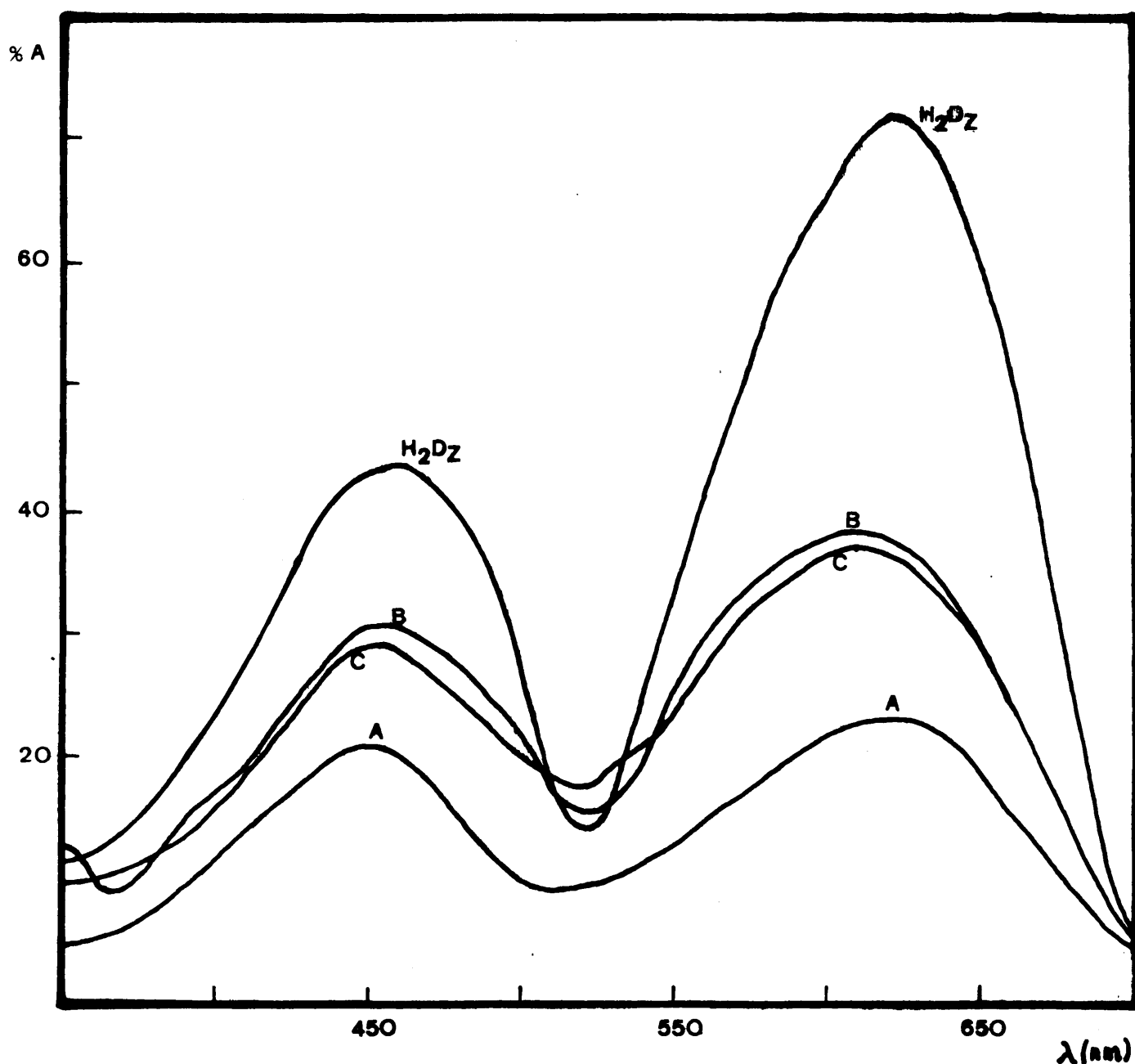
- .-Separación previa del Pb por coprecipitación - como sulfuro con Ag, Cu, ó Hg, como colectores, en medio citrato para evitar la precipitación del Fe(III).
- .-Extracción del Fe(III) en éter isopropílico, de una solución 5 - 6 M en ClH (551).
- .-Retención del plomo en solución 1 M de ClH -- sobre resinas fuertemente básicas, junto con - el Bi ( el Cu y Fe pasan en el eluato ) y elución con ClH 0.01 M (552).

De estos tres métodos, el citado en último lugar parece ser, en principio, el más sencillo.

No obstante, se prefirió agotar, primeramente, las posibilidades del método que venía utilizándose, aumentando y combinando, convenientemente, las proporciones de citrato amónico y clorhidrato de hidroxilamina.

Las primeras experiencias realizadas en este sentido se efectuaron tratando con diferentes cantidades - de los reactivos citados, soluciones que contenían 23.1 mg de Fe ( sin adición de Pb ). El proceso de extracción era realizado con ditizona y, una vez separadas las fases, el refinado orgánico era sometido al proceso de reversión registrando el espectro de estas últimas soluciones en la -- región 700 - 350 nm, comparativamente con un blanco en ausencia de hierro. La medida se efectuó tras el proceso de reversión, con el fin de evitar posibles errores debidos - al contenido en plomo de la sal de hierro utilizada ( sulfato ferrico amónico con un 0.0005% de plomo según el boleto de garantía ).

FIGURA 46



Variacion de la absorcion caracteristica de la ditizona  
agitada con una cierta cantidad de Fe(III) y cantidades  
variables de citrato amonico e hidroxilamina

A	23.1	mg	Fe	,10	ml	citrato	,1	ml	hidroxilamina	.
B	23.1	"	"	,10	"	"	,5	"	"	.
C	23.1	"	"	,20	"	"	,1	"	"	.
H <sub>2</sub> Dz	0.0	"	"	,10	"	"	,1	"	"	.



Los resultados obtenidos en estas primeras experiencias se hallan reflejados en la Figura 46 ( gráfica A = 10 ml. sol. citrato 50%, 1 ml sol. hidroxilamina 20%; gráfica B = 10 ml. sol. citrato 50%, 5 ml. sol. hidroxilamina 20 %; gráfica C = 20 ml.sol.citrato 50%, 1 ml sol. - hidroxilamina 20% ; gráfica D = blanco ).

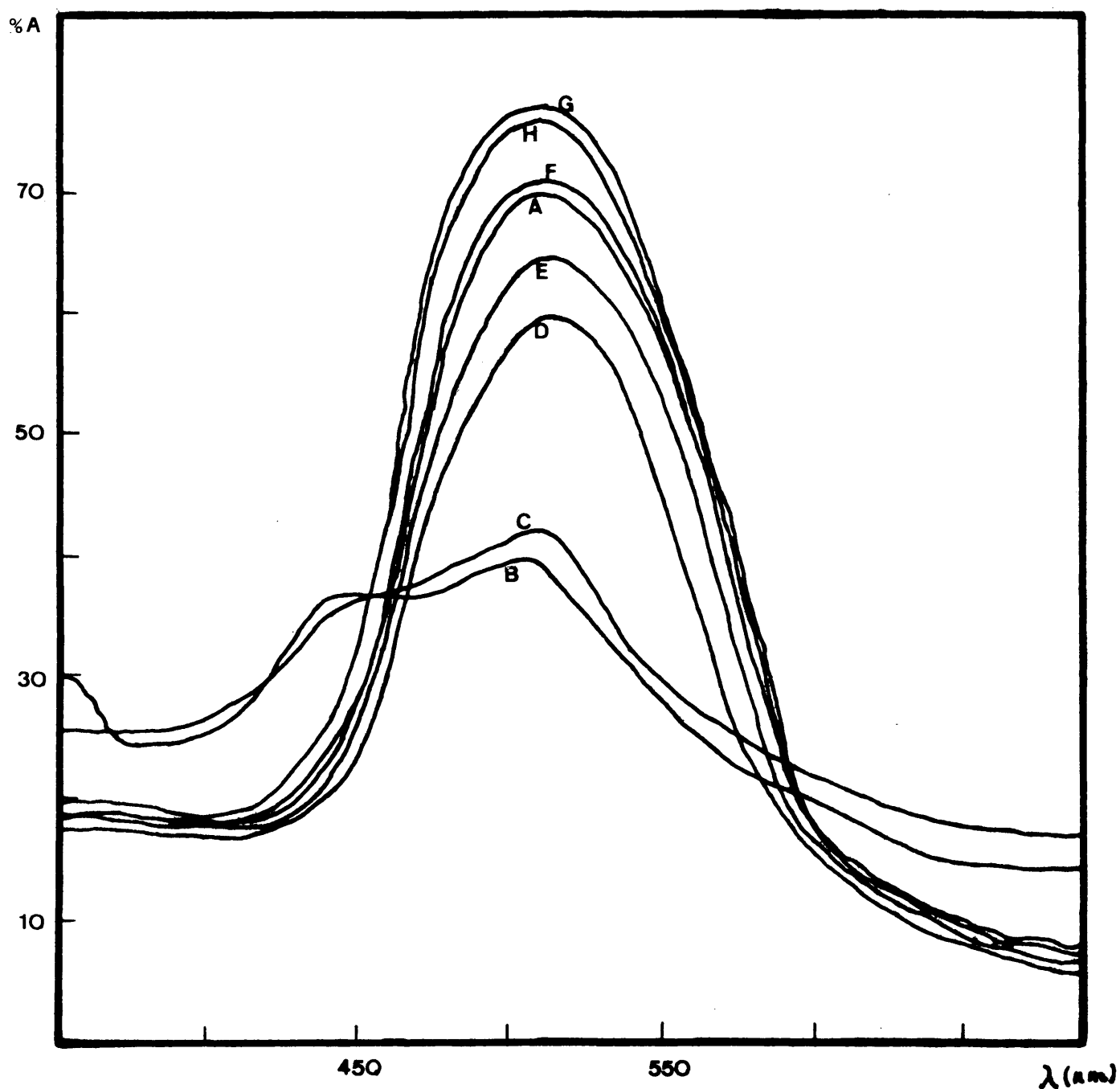
En las gráficas de la Figura 46 se puede observar que, parte de la ditizona es destruida en todos los casos en el orden  $A > C \cong B$ ; ésto es, según la gráfica A , apenas queda ditizona libre, mientras en las C y B la cantidad de ésta, no destruida es bastante mayor y del mismo -- orden.

Esto venía a demostrar que eran necesarias mayores cantidades de reactivos y concretamente de hidroxilamina, que aparentemente era el reactivo más eficaz para estos fines.

Sin embargo, el modo en que venían realizándose las medidas, no pareció completamente adecuado, puesto que, el máximo de absorción secundario de la ditizona (455 nm), solapa con la banda de productos de oxidación (420 nm).

Se decidió, pues, efectuar las medidas en la -- misma forma, pero una vez aislados los extractos orgánicos revertidos, éstos eran tratados por un exceso de Pb, con lo que la ditizona libre forma el correspondiente quelato, con un solo máximo de absorción a 520 nm y, por tanto, la banda de absorción de los productos de oxidación que no reaccionan con el metal a 420 nm, quedaba libre de solapamientos, pudiéndose observar en su evolución el efecto conseguido -- por las experiencias.

FIGURA 47



Variación de la absorción característica del ditizonato de plomo formado en presencia de una cierta cantidad de Fe (III) y cantidades variables de citrato amónico e hidroxilamina

las curvas corresponden a las proporciones de la Tabla

Los ensayos realizados en esta forma han sido representados en la Figura 47, en la que las distintas curvas se corresponden con las cantidades de reactivos detallados en la Tabla LXXIII.

TABLA LXXIII

Datos de las mezclas de reactivos utilizadas para la eliminación del efecto interferente del Fe(III) sobre la determinación de plomo por el método de Irving y Butler de reversión.

Gráfica	Fe(III) añadido (mg)	Citrato Amónico 50% (ml)	Clorhidrato de Hidroxilamina 20% (ml)
A	0.0	20.0	10.0
B	23.1	10.0	5.0
C	23.1	20.0	1.0
D	23.1	10.0	10.0
E	23.1	20.0	5.0
F	23.1	20.0	10.0
G	23.1	10.0	20.0
H	23.1	20.0	20.0

A la vista de la Figura 47 puede apreciarse que las gráficas B y C, confirman los resultados obtenidos anteriormente. Las gráficas D y E, ya no muestran absorción específica significativa a 420 nm, sin embargo, la absorción correspondiente a la banda del ditizonato, es algo menor que la correspondiente al blanco ( gráfica A ).

Las gráficas H y G, muestran una respuesta similar en la zona 420 nm, pero superior al blanco en la zona 520 nm. La curva F, es prácticamente coincidente con la correspondiente al blanco, por tanto, la adición de 20 ml de solución de citrato amónico 50 % y 10 ml de solución de clorhidrato de hidroxilamina al 20 % es un medio sencillo y efectivo, para conseguir la eliminación del efecto interferente del ión Fe(III) o de sus posibles complejos en el medio de reacción.

En vista de estos resultados no se hicieron experiencias con los métodos de separación citados anteriormente, quedando finalmente configurado el proceso experimental, en la forma descrita en la sección II.3.5.3.b.

Evidentemente, en el caso de utilizar la mezcla sulfonitricoperclórica, como vía de mineralización de las muestras, estos problemas son inexistentes, ya que la posible cantidad de Fe, contenido en las muestras, es perfectamente compensable mediante la adición de 5 - 10 ml de citrato amónico y 1 ml de solución de hidroxilamina, tal y como afirman Irving y Butler (345).

No obstante, como la curva de calibrado que se venía utilizando había sido trazada sometiendo las adiciones de plomo al proceso completo ( III.2.5.2. ), incluyendo las adiciones de 20 ml de citrato y 10 ml de hidroxilamina, se prefirió someter las muestras mineralizadas con la mezcla ácida a este mismo tratamiento pudiendo, de esta manera, referir ambos modos de determinación al mismo calibrado.

### III.2.5.2.3.- DETERMINACIONES EN CMC-Na.

#### III.2.5.2.3.1.- MINERALIZACION CON MEZCLA SULFONITRICO- PERCLORICA.

Se disponía en este momento de tres muestras de CMC-Na que habían sido numeradas como CMC-II, IV y V, respectivamente.

Las muestras fueron secadas y mineralizadas en la forma descrita en la sección II.3.5.1.b. y determinado su contenido en plomo, según el procedimiento descrito en la sección II.3.5.3.b.

En aquellos casos, en los que los ensayos previos arrojaban resultados correspondientes a la zona no lineal de la recta de calibrado, se utilizaron cantidades inferiores a 5.0 g de muestra y, en algunas ocasiones en las que este hecho no había sido previsto, se procedió a tomar alícuotas convenientes de la solución primariamente revertida, en cuyo caso las determinaciones se efectuaron por duplicado.

Los resultados obtenidos por aplicación del procedimiento descrito a las tres muestras disponibles, han sido reproducidos respectivamente, en las Tablas LXXIV, LXXV y LXXVI.

TABLA LXXIV

Determinaciones de plomo en CMC-Na II

det (n)	muestra (g)	Pb añadido (µg)	Pb hallado (ppm) <sup>a</sup>
2	5.00	----	1.25
2	5.00	----	1.61
2	5.00	----	1.24
2	5.00	2.00	1.07

<sup>a</sup> los valores de los blancos y adiciones patrón de Pb han sido restados. Los valores reflejados corresponden a la media de los duplicados.

El valor medio encontrado para la muestra II es pues, de : 1.3 ppm de Pb.

TABLA LXXV

Determinaciones de plomo en CMC-Na IV

det (n)	muestra (g)	Pb añadido (µg)	Pb hallado (ppm) <sup>a</sup>
1	5.00	---	0.52
1	5.00	---	0.64
1	5.00	---	0.64
1	5.00	2.0	0.60

<sup>a</sup> los valores de los blancos y de las adiciones patrón de plomo han sido restados.

El valor medio encontrado para la muestra IV -  
es, pues de : 0.60 ppm de Pb.

TABLA LXXVI

Determinaciones de plomo en CMC-Na V

det (n)	muestra (g)	Pb añadido (ug)	Pb hallado (ppm) <sup>a</sup>
1	2.00	---	1.71
1	3.00	---	1.70
1	3.00	---	1.87
1	1.00	2.0	1.79

<sup>a</sup> los valores del blanco y de las adiciones patrón de Pb  
han sido restados.

El valor medio encontrado para la muestra V, es  
pues de : 1.8 ppm de Pb.

#### III.2.5.2.3.2.- MINERALIZACION CON EL REACTIVO FENTON.

Las muestras fueron mineralizadas y procesadas -  
en la forma descrita en las secciones II.3.5.1.c. y II.3.5.  
3.b.

Idénticas consideraciones a las advertidas en  
la sección anterior ( III.2.5.2.3.1. ) fueron tenidas en --  
cuenta en los casos en los que la cantidad de Pb era más alta  
de lo previsto.

Los resultados obtenidos para las tres muestras consideradas, según el procedimiento descrito han sido re--producidos en las Tablas LXXVII, LXXVIII y LXXIX.

TABLA LXXVII

Determinaciones -de plomo en CMC-Na II

det (n)	muestra (g)	Pb añadido (µg)	Pb hallado (ppm) <sup>a</sup>
1	2.00	---	0.96
1	3.00	---	0.67
1	3.00	---	1.03
2	5.00	---	0.85
2	5.00	---	0.87
1	2.00	2.0	1.12

<sup>a</sup> los valores corespondientes al blanco y adiciones patrón han sido deducidos.

La desviación standard, calculada a partir de estos datos resulta:

Std. Desv. = 0.15 ppm ( 16 % )

Max. Desv. = 0.25 ppm ( 27 % )

La muestra II arroja, pues, un contenido en plomo de  $0.9 \pm 0.1$  ppm de Pb.



TABLA LXXVIII

Determinaciones de plomo en CMC-Na IV

det (n)	muestra (g)	Pb añadido (µg)	Pb hallado (ppm) <sup>a</sup>
1	5.00	---	0.38
1	5.00	---	0.59
1	5.00	---	0.70
1	5.00	---	0.66
2	10.00	---	0.43 <sup>b</sup>
1	5.00	2.0	0.71

<sup>a</sup> los valores correspondientes al blanco y a las adiciones patrón han sido restados.

<sup>b</sup> la muestra llegó a sequedad durante el proceso de evaporación de la mezcla de ataque.

TABLA LXXIX

Determinaciones de plomo en CMC-Na V

det (n)	muestra (g)	Pb añadido (µg)	Pb hallado (ppm) <sup>a</sup>
1	3.00	---	1.55
1	3.00	---	1.17
1	3.00	---	1.15
1	3.00	---	1.45
1	5.00	---	1.50
1	1.00	2.0	1.48

<sup>a</sup> los valores correspondientes al blanco y adiciones patrón de plomo han sido restado.

La desviación standard calculada a partir de los datos de la Tabla LXXVIII, resulta:

$$\text{Std. Desv.} = 0.14 \text{ ppm } ( 23 \% )$$

$$\text{Max. Desv.} = 0.20 \text{ ppm } ( 30 \% )$$

La muestra IV arroja, pues, un contenido en plomo de  $0.6 \pm 0.1$  ppm de Pb.

La desviación standard calculada a partir de los datos de la Tabla LXXIX, resulta :

$$\text{Std. Desv.} = 0.17 \text{ ppm } ( 12 \% )$$

$$\text{Max. Desv.} = 0.23 \text{ ppm } ( 16 \% )$$

La muestra V arroja, pues, un contenido en plomo de  $1.4 \pm 0.2$  ppm de Pb

#### III.2.5.3.- RESUMEN DE DETERMINACIONES.

La determinación del contenido en Pb de las muestras de que se disponía en cada momento, fué realizada por dos métodos espectrofotométricos con ditizona, aplicados a mineralizados obtenidos por las tres técnicas consideradas en el presente trabajo.

Las diversas alternativas aplicadas han sido pues:

- .- Determinación monocolor con ditizona sobre mineralizados por medio de la técnica del frasco de oxígeno.
- .- Determinación monocolor con ditizona sobre mineralizados obtenidos por medio de la mezcla - sulfonitricoperclórica.
- .- Determinación por el método de reversión con - ditizona sobre mineralizados obtenidos mediante la mezcla sulfonitricoperclórica.
- .- Determinación por el método de reversión con - ditizona sobre mineralizados obtenidos mediante el reactivo de Fenton.

De estas cuatro alternativas, las tres últimas proporcionaron resultados cuantitativos satisfactorios, --- mientras que la citada en primer lugar proporcionó únicamente resultados semicuantitativos.

Estos resultados han sido resumidos en la Tabla LXXX, de forma comparativa.

Cualquiera, pues, de los dos métodos puede ser utilizado con los fines citados y, si bien el método monocolor es mucho más rápido que el de reversión, éste segundo, permite, en cambio, la eliminación del Bi y otras interferencias, por lo que debe ser en cada caso el criterio a considerar el decisivo a efectos de la elección del método.

Por otra parte la utilización del reactivo Fenton, como técnica de mineralización es preferible a la mezcla ácida, fundamentalmente por razones derivadas del menor tiempo invertido y por la ausencia de la etapa, bastante

crítica, de neutralización de los mineralizados en el caso de la utilización de esta última alternativa.

TABLA LXXX

Resumen comparativo de resultados obtenidos en la determinación de plomo en CMC- Na.

Muestra	Método de Mineralización	Método de Determinación	Pb hallado (ppm)
III	F.Ox.	Monocolor Ditizona	$\leq 3.5$
III	S.N.P.	Monocolor Ditizona	0.6
II	S.N.P.	Reversión Ditizona	1.3
	Fenton	idem	0.9
IV	S.N.P.	idem	0.6
	Fenton	idem	0.6
V	S.N.P.	idem	1.8
	Fenton	idem	1.4

<sup>a</sup> F.Ox.= Frasco de Oxígeno (II.2.1.a.); S.N.P.= mezcla sulfonitricoperclórica (II.2.1.b.); Fenton= reactivo de Fenton (II.2.1.c.).

<sup>b</sup> Monocolor ditizona (II.3.5.3.a.); Reversión ditizona (II.3.5.3.b.).

### III.2.6.- DETERMINACION DE CADMIO.

La presencia de cadmio en las muestras de CMC-Na fué investigada espectrofotométricamente por determinación con ditizona.

El método clásico de extracción determinación de este elemento ha sido modificado, en el sentido de eliminar previamente a la extracción en el disolvente orgánico, todos o, la mayor parte de los iones, cuyas interferencias han sido discutidas en la sección II.3.6., mediante cambio iónico, por el método de Hefley y Jaselskis (533).

El método fué aplicado a mineralizados obtenidos por medio de la mezcla sulfonitricoperclórica y del reactivo Fenton.

Los resultados obtenidos y las observaciones efectuadas son expuestas en las siguientes secciones.

#### III.2.6.1.- PUESTA A PUNTO DE LOS METODOS DE MINERALIZACION.

Los métodos de mineralización de la muestra, -- habían sido puestos a punto y comprobada su eficiencia en -- diversas ocasiones anteriores.

Se trataba, en la presente ocasión, de comprobar las posibles pérdidas en el contenido en Cd, durante el proceso de mineralización y la reproducibilidad de los valores obtenidos por cada método.

Con estos fines fueron realizadas experiencias en las cuales se medían blancos de reactivos y frente a -- éstos, otros blancos con adiciones patrón de diversas cantidades de cadmio, sometiendo ambos tipos de ataques a todo el proceso descrito ( II.3.6.).

Las experiencias efectuadas con la mezcla sulfonitricoperclórica mostraban una reproducibilidad bastante buena , tanto en blancos como en ensayos con adiciones patrón y, consiguiéndose una recuperación del cadmio puesto del orden del 86 %.

En el caso de las experiencias llevadas a cabo con el reactivo Fenton, la variabilidad de los resultados aparecía algo mayor y la recuperación, para cantidades de hasta 3 µg fué del orden del 83%, resultando algo inferior para mayores cantidades de Cd ( 70% aproximadamente ).

Se realizaron experiencias en este mismo sentido, midiendo el cadmio recuperado por absorción atómica, - sin incluir más manipulación de los mineralizados ( solamente se realizaron en este caso, con aquellos obtenidos mediante el reactivo de Fenton ), que su normal dilución.

Los datos obtenidos mediante estas experiencias arrojaban pérdidas del orden del 6% y estaban, por tanto, en aparente contradicción con los obtenidos mediante el -- método espectrofotométrico.

El problema quedó debidamente aclarado, pues, como posteriormente se discutirá, durante el proceso de - separación en la resina se cometen errores que resultan - en una pérdida del 8 - 10 % del cadmio presente inicialmente, por lo que es preciso admitir que los datos de absorción

atómica son los representativos de las pérdidas en el contenido en Cd de las disoluciones durante los ataques, pérdidas que, por otra parte, no son significativas en los niveles de concentración de Cd medidos, por lo que ambos métodos de mineralización fueron aceptados como satisfactorios.

#### III.2.6.2.- PUESTA A PUNTO DEL PROCEDIMIENTO DE DETERMINACION.

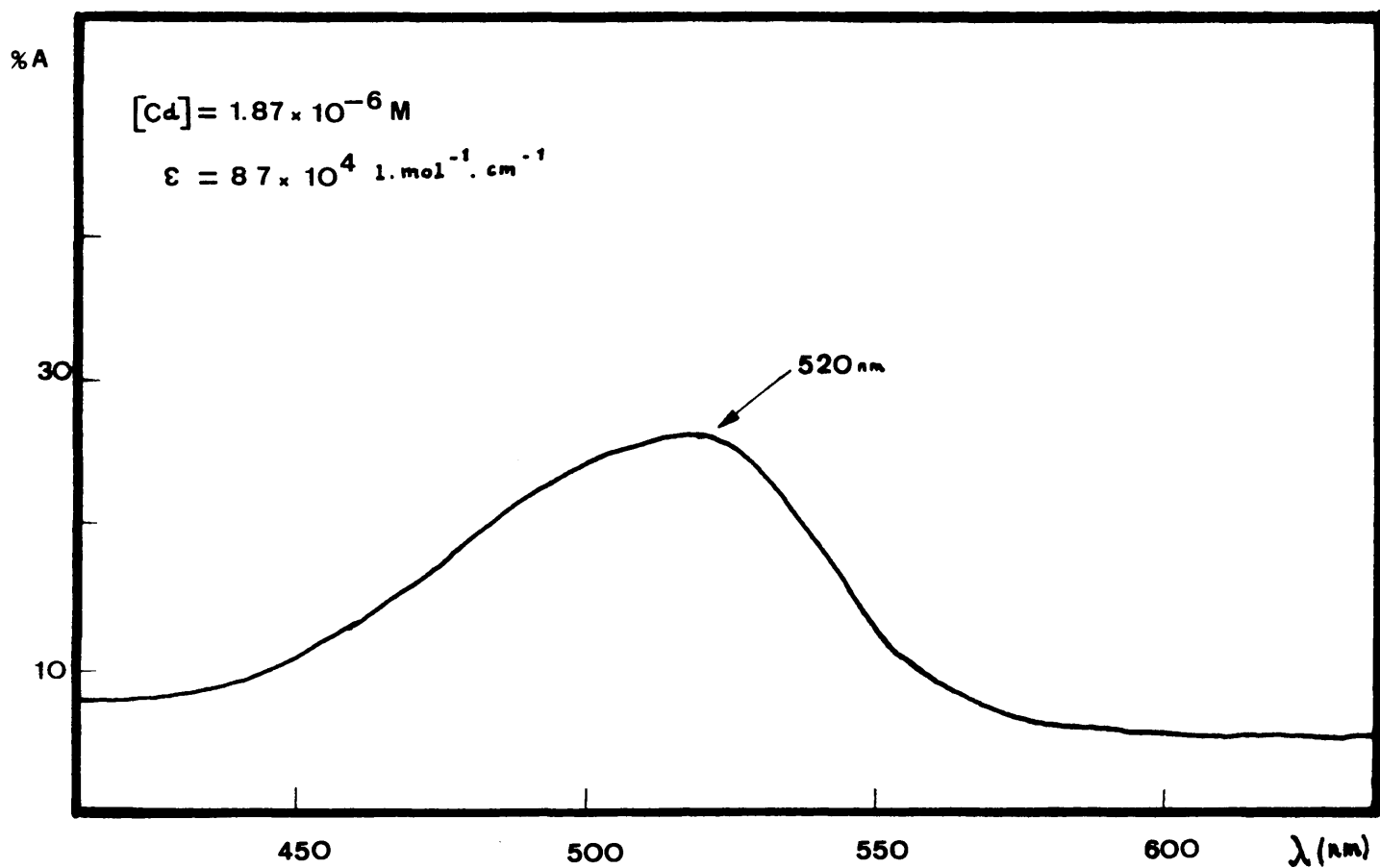
Tal y como se ha dicho ( sección II.3.6.) la determinación espectrofotométrica del cadmio había de llevarse a cabo sin la adición a la solución de extracción de ningún tipo de complejantes, por lo que el procedimiento de puesta a punto de dicho método no requería más que el trazado de la correspondiente gráfica de calibrado, requiriendo un mayor estudio la puesta a punto del método de separación del cadmio.

El paso previo, consistió en la selección de la longitud de onda óptima para la realización de las medidas, para lo cual se registró el espectro reproducido en la Figura 48, incluyéndose los datos de sensibilidad aparente para el método.

##### III.2.6.2.1.- TRAZADO DE LA GRAFICA DE CALIBRADO.

Una vez seleccionada la longitud de onda de 520 nm, como la óptima para las medidas subsiguientes, se procedió a la determinación de diversas cantidades de solución -

FIGURA 48



Espectro visible del ditizonato de cadmio en  
solución de  $\text{Cl}_4\text{C}$



standard de cadmio (II), en las condiciones descritas en la sección II.3.6.3.a.

Todas las determinaciones fueron efectuadas, al menos, por duplicado y las soluciones orgánicas finales conteniendo el ditizonato de Cd, fueron enrasadas a 25 ml con  $\text{Cl}_4\text{C}$  y filtradas pues, en algunas ocasiones, aparecían turbias ( particularmente cuando las tiras de papel insertadas en los vástagos de los embudos no quedaban bien ajustadas, factor éste, ciertamente poco reproducible, así como el -- tiempo permitido para la separación de las fases ), por lo que se prefirió filtrar todas las soluciones obtenidas, -- estuviesen o no turbias.

Los datos numéricos de la recta de calibrado - se ofrecen en la Tabla LXXXI; estos datos han sido repre-- sentados, asimismo, en la Figura 49, en la que ~~tan~~ también han sido incluidos los correspondientes a las soluciones sin - filtrar ( recta superior en la Figura ).

El cálculo estadístico de los resultados de la Tabla LXXXI, realizado a partir de las 6 determinaciones - sobre 5.25  $\mu\text{d}$  de Cd, arroja los siguientes parámetros:

Std. Desv. = 0.002 unidades de absorbancia  
Max. Desv. = 0.003 unidades de absorbancia.

La desviación standard corresponde, aproximadamente a un 1%, por lo que la reproducibilidad del método puede ser considerada como excelente.

La diferencia creciente entre las curvas de la Figura 49 es fácilmente justificable pues, al aumentar la cantidad de Cd, presente, aumenta el número de extracciones

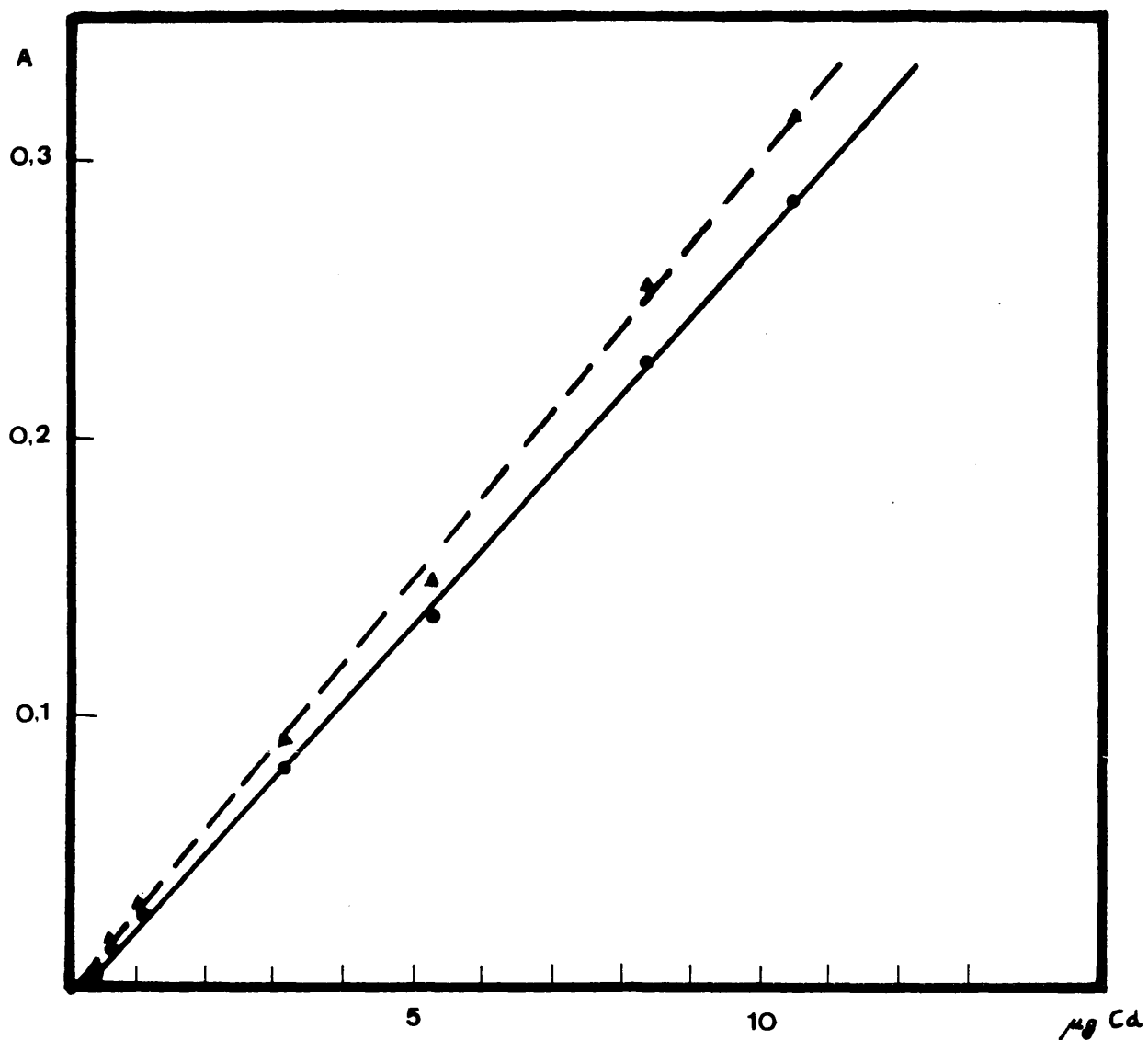
TABLA LXXXI

Datos de la gráfica de calibrado para la determi-  
nación de Cd(II) con ditizona ( $\lambda = 520$  nm;  $l=1.0$   
cm; referencia =  $\text{Cl}_4\text{C}$ ; vol. final = 25 ml; solu-  
ciones filtradas ).

det (n)	Cd(II) ( $\mu\text{g}$ )	n°extracciones <sup>a</sup>	Absorbancia	$\bar{A}$
2	0.00	2 1	0.007 0.006	0.006
2	0.21	1 1/2 1 1/2	0.009 0.007	0.008
2	0.42	2 2	0.014 0.016	0.015
2	0.63	2 2	0.026 0.033	0.029
2	1.05	2 1/2 2 1/2	0.038 0.042	0.040
2	3.15	3 3	0.097 0.098	0.097
6	5.25	3 1/2 3 1/2 3 1/2 3 1/2 3 1/2 3 1/2	0.163 0.164 0.163 0.165 0.167 0.163	0.164
2	8.40	4 4	0.264 0.267	0.265
2	10.50	4 4	0.329 0.338	0.333

<sup>a</sup> los datos de esta columna representan el número de extrac-  
ciones con 5 ml de solución standard de ditizona y los va-  
lores 1/2, representan extracción con 2.5 ml de solución  
de ditizona. Estos datos son útiles con fines semicuantita-  
tivos y cualitativos.

FIGURA 49



Curva de calibrado para la determinación de Cd  
con ditizona (volumen final 25.0 ml )

- sols. organicas filtradas
- ▲ sols. organicas sin filtrar

necesarias y, por tanto, la porción de fase alcalina arras-trada ( el efecto visual tras la agitación es la formación en la interfase de los dos líquidos de una especie de espuma que, desaparece muy lentamente, que es responsable de -- la turbidez de las soluciones orgánicas, en el caso de no - efectuar la filtración ).

Por otra parte es fácil deducir que la sensibilidad y límite de detección del método dependen del volumen final al cual sean llevadas las disoluciones orgánicas.

En las condiciones descritas ( 25 ml de volumen final ) la sensibilidad es aproximadamente de 1  $\mu\text{g}$  y, el - límite de detección de unos 0.3  $\mu\text{g}$  de cadmio.

Considerando ataques de 5.0 g de muestra seca, - ésto permitiría trabajar en el intervalo 0.2 - 2 ppm y con ataques de 10 g de muestra, desde 0.1 ppm.

De todas formas, era previsible que el contenido en cadmio de las muestras habría de estar situado muy -- cerca del límite de detección del método, pudiendo incluso ser inferior a éste, por lo que se haría necesario trabajar con mayores cantidades de muestra, o lo que es mucho más -- sencillo, disminuir el volumen final de las soluciones orgánicas.

### III.2.6.2.2.- INFLUENCIA DEL VOLUMEN FINAL EN LAS DETERMINACIONES.

Tal y como se ha discutido en la sección anterior, el medio más simple para mejorar el límite de detección y sensibilidad del método ( hecho que posteriormente demostró ser necesario ), consiste en la reducción del volumen final de las disoluciones.

Se realizaron, en este sentido, medidas con diversas cantidades de Cd en las mismas condiciones descritas, pero al tratarse de menores cantidades absolutas era necesario un menor número de extracciones y, por tanto, el volumen final podía ser reducido a 10 ml.

Los datos para esta nueva curva de calibrado, - que sería utilizada en las determinaciones efectuadas sobre muestra, han sido reproducidos en la Tabla LXXXII. Las determinaciones se efectuaron por duplicado y las soluciones finales eran filtradas. La representación gráfica de estos datos se ofrece en la Figura 50 .

En las nuevas condiciones el límite de detección se sitúa aproximadamente en  $0.15 \mu\text{g}$  de Cd lo que supone  $0.03 \text{ ppm}$  para ataques de 5 g de muestra seca y de  $0.02 \text{ ppm}$  para ataques de 10 gramos. Se aprecia asimismo, que para cantidades superiores a  $0.7 \mu\text{g}$ , la gráfica toma una apreciable curvatura, por lo que éste puede ser considerado el límite superior de determinación para el método en estas condiciones.

De todas formas es necesario hacer notar que los valores de absorbancia obtenidos son francamente bajos, situándose fuera de la zona de menor error fotométrico del ---

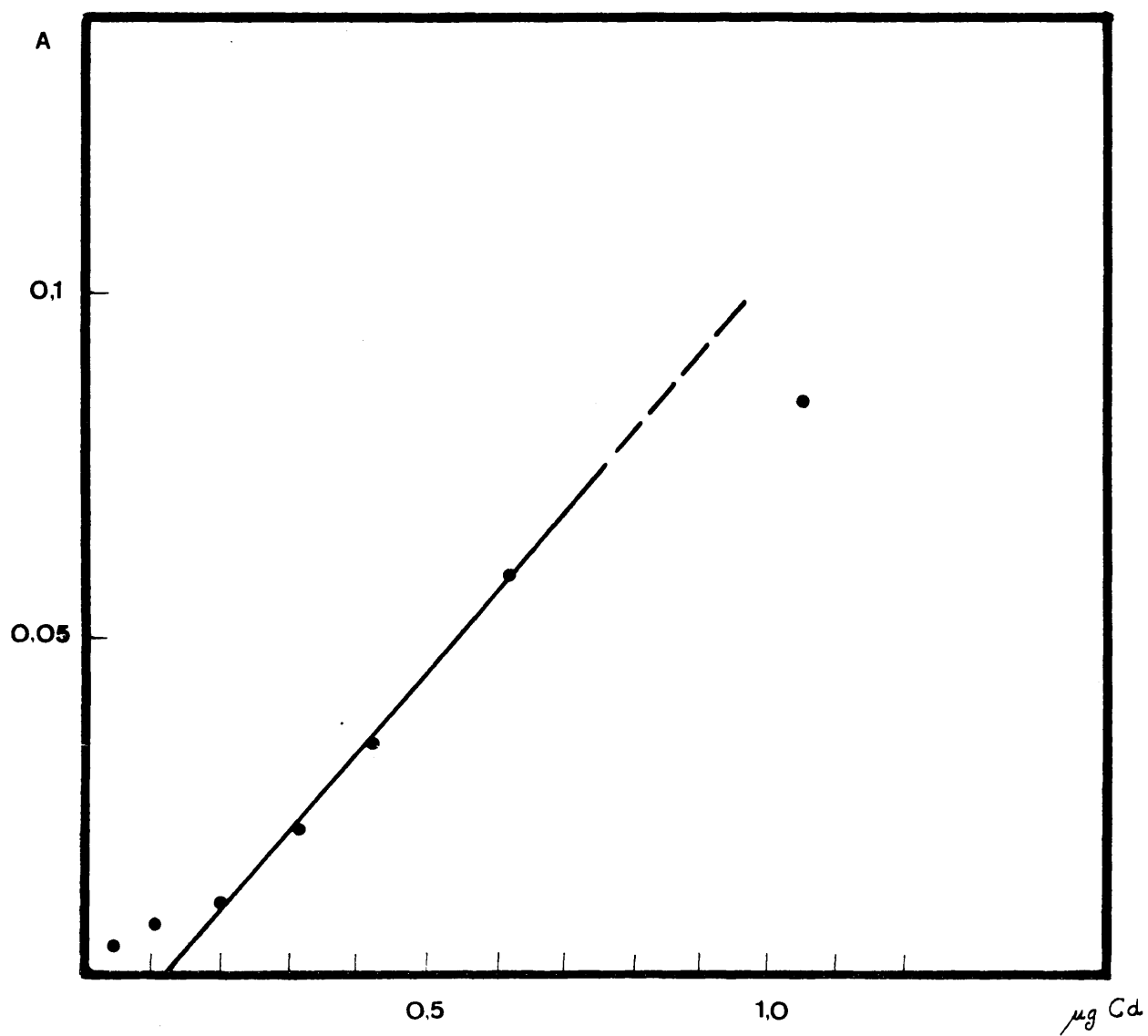
TABLA LXXXII

Datos de la gráfica de calibrado para la deter\_  
minación de Cd con ditizona ( $\lambda = 520$  nm;  $l =$   
1.0 cm ; referencia =  $\text{Cl}_4\text{C}$ ; vol. final = 10 ml;  
soluciones filtradas ).

det. (n)	Cd(II) ( $\mu\text{g}$ )	n°de extracciones <sup>a</sup>	Absorbancia	$\bar{A}$
2	0.00	1	0.005	0.004
		1	0.004	
2	0.05	1	0.012	0.010
		1	0.008	
2	0.10	1	0.014	0.013
		1	0.012	
2	0.21	1	0.017	0.016
		1	0.015	
2	0.31	1	0.028	0.026
		1	0.024	
2	0.42	1 1/2	0.035	0.034
		1 1/2	0.033	
2	0.63	1 1/2	0.068	0.063
		1 1/2	0.058	
2	1.05	2	0.072	0.078
		2	0.084	

<sup>a</sup> los datos ofrecidos en esta columna tienen idéntica sig-  
nificación que los ofrecidos en la Tabla LXXXI.

FIGURA 50



Curva de calibrado para la determinación de Cd  
con ditizona (volumen final 10.0 ml)

aparato, por lo que los resultados obtenidos vendrán afectados de este error considerable. No obstante y dadas las cantidades extremadamente pequeñas manejadas, los errores cometidos son poco significativos y, por tanto, los resultados serán aceptados como suficientemente cuantitativos.

#### III.2.6.3.- PUESTA A PUNTO DEL PROCEDIMIENTO DE SEPARACION DEL CADMIO.

El problema de la separación del cadmio del resto de los metales que pueden acompañarle en el mineralizado, bien por estar presentes en la muestra, bien incorporados por los reactivos utilizados, se estudió fundamentalmente para ataques efectuados mediante el reactivo Fenton. Las razones de esta forma de proceder son evidentes. Los ataques con mezcla ácida han sido ampliamente utilizados y descritos sus resultados en la bibliografía y, además, la cantidad de Fe(II) añadido a los ataques tipo Fenton es considerablemente mayor a la existente en las muestras y macrocomponente inorgánico al final de éstos.

La presencia de Fe(III) al final de los ataques, como única especie presente del Fe ha sido puesta de manifiesto en una sección anterior ( III.2.4.2.2.1. ). El efecto del Fe(III) sobre la determinación del cadmio, consiste fundamentalmente en la precipitación del hidróxido correspondiente ( hecho éste, observado cuando hay presentes en el medio más de 500  $\mu\text{g}$  de Fe(III)), y su efecto oxidante sobre la ditizona .



Se trataba, pues, de eliminar de la forma más completa este elemento, previamente a la determinación.

Se realizaron, en este sentido, experiencias - en las que se pasaban por la resina cantidades de Fe(III) ligeramente superiores ( 23.1 mg ) a las existentes al final de los ataques Fenton ( 18 mg aproximadamente ), en - medio ClH 2M, variando los volúmenes de eluyentes y detectando la salida del Fe(III), en el eluato por su reacción con sulfocianuro amónico.

Las observaciones efectuadas en el curso de - estas experiencias fueron :

- .- partiendo de un volumen inicial de 50 ml ( 23 mg de Fe (III) en ClH 2M ), el eluato pasa francamente amarillo, lo que da idea de que el Fe(III), o no se fija en la resina o lo hace en pequeña proporción.
- .- una vez pasada la solución original, se continúa pasando ClH 2M y con un volumen de 150 ml, el eluato apenas produce reacción perceptible con  $\text{SCNNH}_4$  ( extrayendo el complejo en MIBK ), lo que confirma que el Fe(III) no - es fijado en este medio puede ser así, eliminado.
- .- pasando una pequeña cantidad de ClH 2 M ( 25 ml ) y, comenzando a pasar ClH 1M se observa un aumento en la cantidad de Fe(III) eluido y, cuando se ha pasado un volumen de 50 ml de esta última solución del color obtenido con  $\text{SCNNH}_4$  y MIBK es similar al obtenido con los 150 ml de ClH 2 M, por lo que la utilización de esta alternativa supone menos tiempo y gasto de reactivos.
- .- al regenerar la columna con KOH y  $\text{NO}_3\text{H}$  siguen apareciendo trazas de Fe, pero en proporción tal que no suponen interferencia alguna en la posterior determinación del Cd.

A la vista de estos resultados se adoptaron - como volúmenes de eluyentes 25 ml de ClH 2M y 50 ml de -- ClH 1 M ( dando por supuesto que las soluciones eran pasadas inicialmente en un volumen aproximado de 50 ml en concentración 2 M en ClH ), volúmenes éstos, más que suficientes para eliminar cantidades de otras posibles interferencias, considerablemente superiores a las de Cd, como posteriormente se expondrá.

El siguiente paso consistió en el estudio de - las condiciones para la recuperación del Cd fijado en la - resina, Con estos fines se realizaron experiencias en las cuales se hacían pasar cantidades de Cd en un volumen de - 50 ml de ClH 2M por la resina, pasando a continuación los volúmenes de ClH 2M y 1 M descritos y, finalmente, cantidades variables de KOH, H<sub>2</sub>O, NO<sub>3</sub>H y H<sub>2</sub>O, determinando el Cd presente en los eluatos finales mediante el método descrito en la sección II.3.6.3.a. Los resultados obtenidos mostraron que, para cantidades de KOH = 10 ml; H<sub>2</sub>O = 5 ml; --- NO<sub>3</sub>H = 5 ml; H<sub>2</sub>O = 15 ml, aproximadamente el 92 % del Cd - era recuperado, no suponiendo una mejora apreciable el aumentar estas cantidades en el rendimiento de la recuperación, y sí, por el contrario, un aumento en la variabilidad de los resultados, incrementándose, además, el volumen final de la fase acuosa y el tiempo invertido en el proceso.

Una vez finalizado el proceso de elución, no resulta necesaria, en principio, una regeneración exhaustiva de la resina, sino que simplemente es necesario reconvertirla a la forma cloruro por paso de unos 15 ml de ClH 2M. Sin embargo y, como se verá posteriormente, si en las soluciones iniciales existe Hg(II), éste queda retenido -- junto con el Cd y se eluye con más dificultad que este último, por lo que, de una a otra determinación, las columnas van almacenando pequeñas cantidades de Hg(II) que, en cierte

tas ocasiones, son eluidas interfiriendo seriamente en la correspondiente medida del Cd. Debido a ésto, es necesario como precaución, regenerar la resina por paso de unos 15 ml de KOH 0.1 M y 250 ml de H<sub>2</sub>O y, finalmente, establecer la forma cloruro por paso de unos 15 ml de ClH 2M. Mediante esta forma de proceder no se han observado problemas - incluso cuando eran añadidas cantidades considerables de Hg(II).

Las siguientes experiencias estuvieron encaminadas a estudiar la efectividad del método descrito para los diversos iones que podían suponer interferencia en la determinación de cadmio y en el estudio de la importancia y magnitud de éstas.

#### III.2.6.4.- ESTUDIO DE INTERFERENCIAS.

Según Iwanstcheff (332), en las condiciones de trabajo para la extracción del cadmio, solamente el Tl(I), Fe(II), In(III) y Ag(I), forman parcialmente ditizonatos primarios y, Hg(II), Pt(II), Bi(III) y Pd(II) ditizonatos secundarios pudiendo el Co(II), Zn(II), Ni(II) y Pb(II) -- presentar problemas.

De estos iones el Tl, In, Ag, Pt y Pd, lógicamente no han de estar presentes en las muestras y el Fe(II) no está presente al final de los ataques, dadas las condiciones fuertemente oxidantes impuestas.

Se estudió, por tanto, el efecto producido por los iones Hg, Bi, Co, Zn, Ni, Cu y Pb.

El proceso seguido en todos los casos fué el siguiente:

- .- En las condiciones descritas se procedió a la extracción de 5.25  $\mu\text{g}$  de Cd(II) y cantidades crecientes del metal cuyo efecto era investigado, midiendo la absorbancia de los correspondientes extractos orgánicos.
- .- Cuando las medidas manifestaban algún tipo de influencia apreciable se procedía a la repetición del proceso, pero incluyendo el paso previo por la resina.
- .- Se continuaban, entonces, las experiencias hasta que el proceso de paso por la resina manifestaba ser insuficiente en la eliminación de la interferencia, o bien se llegaba a fijar sobre la resina una proporción apreciable.

#### III.2.6.4.1.- ESTUDIO EL EFECTO Y SEPARACIÓN DEL Hg(II).

Los resultados obtenidos por aplicación del esquema descrito anteriormente, han sido reproducidos en la Tabla LXXXIII, para el caso particular del Hg(II).

TABLA LXXXIII

Efecto del Hg(II) sobre la determinación de Cd  
con ditizona ( $\lambda = 520 \text{ nm}$ ;  $l = 1.0 \text{ cm}$  ; referenc  
cia =  $\text{Cl}_4\text{C}$ ; volumen final = 25 ml )

Cd (ug)	Hg(II) (μg)	relación	Cd(μg) recuperado		
			(a)	(b)	% (b)
5.25	5.0	1:1	5.85	4.65	88.5
5.25	50.0	1:10	12.50	5.65	107.6
5.25	500.0	1:100	---	6.80	129.5

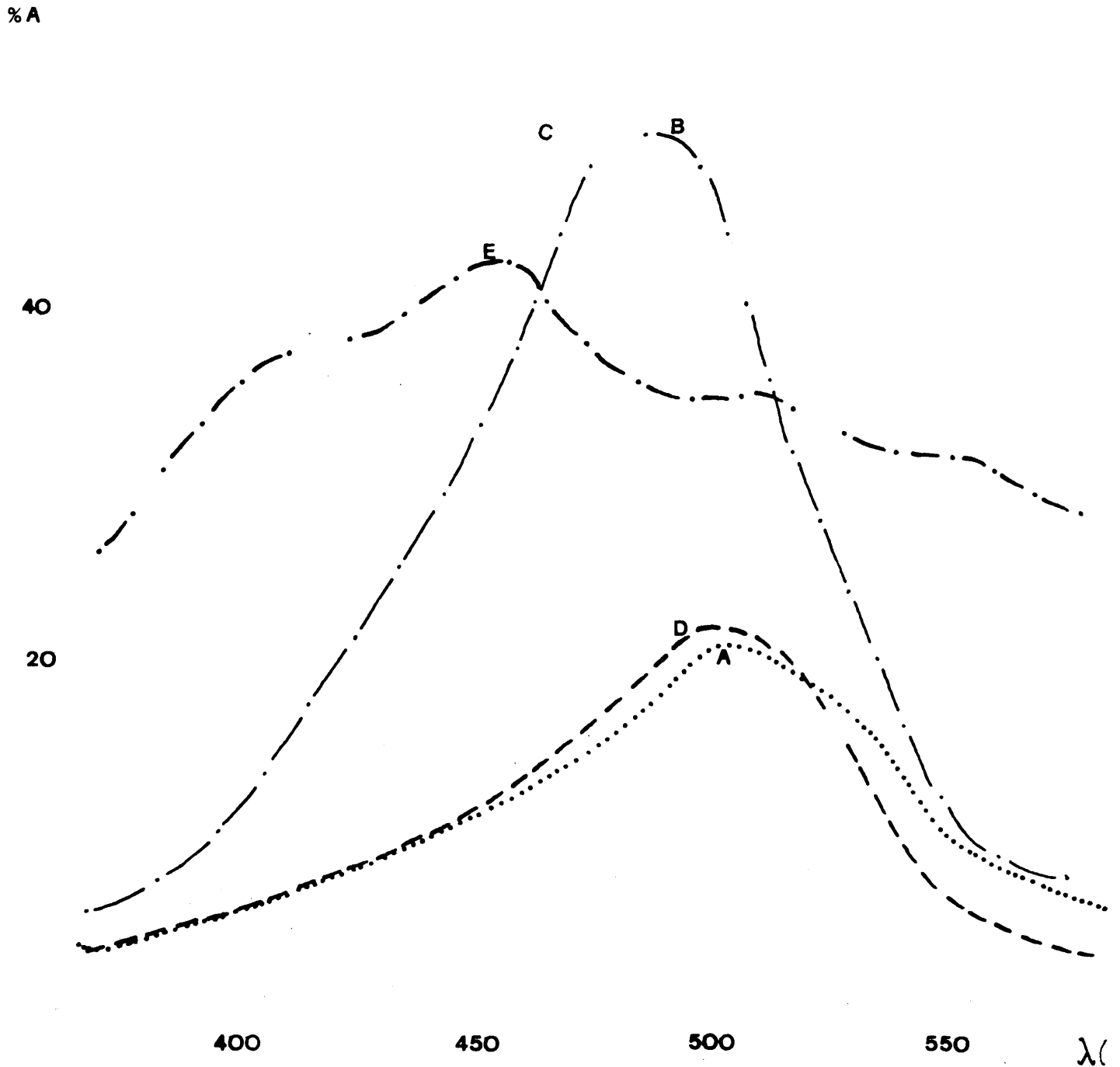
(a) μg de Cd aparentes recuperados sin pasar por la resina.

(b) μg de Cd aparentes recuperados pasando por la resina.

La interferencia del Hg(II) es importante, las soluciones acuosas conteniendo Hg toman rápidamente un color violeta-azul al añadir la ditizona y la subsiguiente -agitación produce extractos amarillentos, previos a los rosados, propios del Cd, lo que indica que, cinéticamente el proceso resulta favorecido. Para proporciones 1:1 el paso por la columna resulta eficiente para eliminar el efecto -del Hg, pero no ocurre lo mismo para mayores proporciones.

En la Figura 51 se han representado ( curva A y B ) los espectros correspondientes a las relaciones 1:1 y 1:10 ( sin tratamiento por resina ). Se observa, frente a la curva correspondiente al quelato de cadmio, un desplazamiento del máximo de absorción desde 520 nm ( Cd únicamente ) a 505 nm ( relación 1:1 ) y 490 nm ( relación 1:10 )

FIGURA 51



Estudio de interferencias en la determinación de Cd con ditizona

.....	Cd:Hg, relación	1:1
-.-.-	Cd:Hg, "	1:10
———	Cd:Cu, "	1:1
-----	Cd:Ni, "	1:10
-.-.-	Cd:Co, "	1:10
———	Cd únicamente	

quedando la banda del Cd, totalmente solapada con las del complejo de Hg(II).

Todo esto hace necesaria la eliminación del Hg, cuando éste se halle en proporciones superiores a 1:10 con respecto al Cd, no resultando, entonces, de utilidad el procedimiento de cambio iónico, tal y como hasta aquí se ha descrito.

#### III.2.6.4.2.- ESTUDIO DEL EFECTO Y SEPARACIÓN DEL Cu(II).

Experiencias similares a las anteriores fueron efectuadas en el caso del Cu(II) y los resultados han sido reflejados en la Tabla LXXXIV.

TABLA LXXXIV

Efecto del Cu(II) sobre la determinación del Cd con ditizona ( $\lambda = 520 \text{ nm}$ ;  $l = 1.0 \text{ cm}$ ; -- referencia =  $\text{Cl}_4\text{C}$ ; vol. final = 25 ml )

Cd (ug)	Cu (II) (ug)	relación	Cd (ug) recuperado		
			(a)	(b)	% (b)
5.25	6.3	1:1	7.55	4.95	94.3
5.25	63.5	1:10	----	4.30	82.0
5.25	6354.0	1:1000	----	5.60	106.6

(a) y (b) tienen el mismo significado que en la Tabla LXXXIII.

El Cu(II), incluso en proporciones 1:1 manifiesta directamente interferencia sobre la determinación de Cd.

En la primera extracción el refinado orgánico aparece con un neto color amarillo-pardo, cuyo espectro es el representado en la Figura 51 ( curva C ) y que presenta una banda muy ancha a 470 nm.

El paso de las disoluciones por la resina es -- útil para la eliminación del cobre, incluso en proporciones 1000 veces superiores a las de cadmio.

#### III.2.6.4.3.- ELIMINACION DEL EFECTO DEL Hg(II) MEDIANTE COBRE ELECTROLITICO.

Una vez comprobado el importante efecto del Hg(II) sobre la determinación de Cd y aunque no es probable la presencia de cantidades importantes de Hg, en este tipo de muestras, se planteó, no obstante, la conveniencia de -- estudiar la forma de eliminar mayores cantidades de Hg(II), cuando esto fuera necesario.

Un posible procedimiento ha sido ya citado, consistente en la extracción previa con ditizona en medio ácido. Otra alternativa era la propuesta por Hefley y Jaselskis --- (533), que ya en su trabajo advertían de la imposibilidad de separar el Hg del Cd. Este procedimiento consiste en la deposición del Hg(II) como Hg<sup>0</sup> sobre cobre metálico, previamente al proceso de cambio iónico.



Fueron realizadas diversas experiencias en este sentido, con disoluciones en las que se introdujo una cantidad de 5.25  $\mu\text{g}$  de Cd y 500  $\mu\text{g}$  de Hg(II). Estas disoluciones puestas en medio ClH 2M, que posteriormente sería el utilizado para el proceso de cambio iónico, eran mantenidas en contacto con 3 ó 4 limaduras de cobre electrolítico, durante espacios de tiempo variables, al cabo de los cuales eran pasadas por la columna y sometidas a todo el proceso descrito.

Los resultados obtenidos en estas experiencias mostraron que un tiempo de contacto de 60 minutos es más -- que suficiente para la completa eliminación del Hg(II) y -- mayores espacios de tiempo no hacen sino aumentar la cantidad de cobre incorporada a la disolución que, si bien, es fácilmente eliminado mediante el tratamiento por la resina, no plantea sino inconvenientes.

Es posible pues, concluir que el Hg(II) supone interferencia así como, el Cu(II), tal y como advierte la -- bibliografía (331,332), en la determinación de cadmio con ditizona, por lo que resulta necesario eliminar ambos.

Esto se consigue de forma total para el Cu(II) y, para pequeñas proporciones de Hg(II) por elución diferencial con ClH, en una resina Amberlita IRA 400, en forma cloruro. Cantidades mayores de Hg(II), son eliminadas por tratamiento durante una hora aproximadamente, con cobre -- metálico y paso posterior por la resina para eliminar el Cu(II) que, en proceso, se incorpora a la disolución de la muestra.

III.2.6.4.4.- ESTUDIO DEL EFECTO DE LOS IONES Pb(II),  
Zn(II) Y Bi(III).

Se realizaron estudios similares a los anteriores para estos iones. Los resultados obtenidos han sido -- agrupados en la Tabla LXXXV.

TABLA LXXXV

Efecto de los iones Pb(II), Zn(II) y Bi(III)  
sobre la determinación de Cd con ditizona.  
(  $\lambda$  = 520 nm; l = 1.0 cm; referencia =  $\text{Cl}_4\text{C}$ ;  
volumen final = 25 ml ).

Cd(ug)	Elemento	$\mu\text{g}$ elemento	relación	Cd recuperado (a)	
				$\mu\text{g}$	$\%$
5.25	Pb	5.0	1:1	5.0	95.2
5.25	Pb	500.0	1:100	5.4	102.8
5.25	Zn	656.3	1:100	5.7	108.6
5.25	Zn	1312.6	1:250	5.5	104.7
5.25	Bi	2100.0	1:400	5.6	106.6

(a) soluciones sin pasar por la resina.

Los resultados de la Tabla LXXXV muestran claramente que no existe interferencia por parte de los iones considerados incluso en proporciones elevadas.

### III.2.6.4.5.- ESTUDIO DEL EFECTO Y SEPARACION DEL Ni(II).

Los resultados obtenidos en las experiencias - realizadas con este catión se han reproducido en la Tabla LXXXVI.

TABLA LXXXVI

Efecto del ión Ni(II) sobre la determinación de Cd con ditizona ( $\lambda = 520 \text{ nm}$ ;  $l = 1.0 \text{ cm}$  ; referencia =  $\text{Cl}_4\text{C}$ ; volumen final =  $25 \text{ ml}$  )

Cd(ug)	Ni(II) (µg)	relación	Cd recuperado (µg)		
			(a)	(b)	% (b)
5.25	5.0	1:1	4.95	---	----
5.25	50.0	1:10	5.60	---	----
5.25	500.0	1:100	----	5.60	106.6
5.25	5000.0	1:1000	----	6.15	117.1

(a) soluciones sin pasar por la resina.

(b) soluciones pasadas por la resina.

Para proporciones hasta 1:10, la interferencia es prácticamente despreciable, aunque ya en proporciones - 1:10 los refinados orgánicos resultan con un tono amarillo, mostrando su espectro ( Figura 51, curva D ) un máximo de - absorción hacia 500 nm. Efectuando el tratamiento por la - resina en las condiciones descritas, es posible eliminar el efecto del Ni, incluso en proporciones superiores a 1:100,

siendo necesarios mayores volúmenes de ClH 2M para eliminar el efecto de forma completa, hecho que no pareció de interés comprobar experimentalmente, puesto que, no es probable un mayor contenido de Ni(II) en este tipo de muestras.

#### III.2.6.4.6.- ESTUDIO DEL EFECTO Y SEPARACION DEL Co(II).

Los resultados de las experiencias llevadas a cabo con este elementos han sido reflejados en la Tabla - LXXXVII.

TABLA LXXXVII

Estudio del efecto del Co(II) sobre la determinación de Cd con ditizona. ( $\lambda = 520 \text{ nm}$  ;  $l = 1.0 \text{ cm}$ ; referencia =  $\text{Cl}_4\text{C}$ ; volumen final=25ml).

Cd(ug)	Co(II) (μg)	relación	Cd recuperado (μg)		
			(a)	(b)	% (b)
5.25	5.0	1:1	9.85	----	----
5.25	50.0	1:10	---- <sup>c</sup>	5.90	112.4
5.25	500.0	1:100	----	6.05	115.2

(a) soluciones sin pasar por la resina.

(b) soluciones pasadas por la resina.

<sup>c</sup> después de 4 extracciones no apareció el color del Cd; el espectro de esta solución es el representado en la Figura 51, curva E.

La interferencia en este caso es neta, ya para proporciones 1:1, observándose refinados orgánicos de color pardo aceitunado que corresponden al complejo ditizona:Co(II) cinéticamente favorecido, por lo que ( al menos en forma - aparente ) la extracción del Cd no comienza hasta que el Co ha sido totalmente extraído.

El espectro de la solución correspondiente a la 1:10 muestra un máximo primario a 450 nm y otro a 520 nm -- que puede ser debido al Cd, pero con un gran fondo ( Figura 51, curva E ).

Las experiencias con la resina muestran que el Co es eluido en su mayor parte y que son necesarios, para -- proporciones superiores a 1:10, mayores volúmenes de ClH - 2 M .

#### III.2.6.5.4 DETERMINACIONES EN CMC-Na.

##### III.2.6.5.1.- MINERALIZACION MEDIANTE LA MEZCLA SULFONITRI-COPERCLORICA.

Se disponía en este momento de dos muestras de CMC-Na, numeradas como CMC-IV y V, respectivamente.

Las muestras secas, fueron mineralizadas en la forma descrita en la sección II.2.1.b.

Puesto que los ensayos previos habían mostrado que las muestras poseían cantidades de cadmio, cercanas al límite de detección del método desarrollado, se procedió - en todos los casos a enrasar a un volumen final de 10 ml.

Los resultados obtenidos por aplicación del -- procedimiento descrito a las muestras disponibles han sido reflejados en las Tablas LXXXVIII y LXXXIX.

TABLA LXXXVIII

Determinaciones de Cadmio en CMC-Na IV

CMC-Na (g)	Cd hallado <sup>a</sup> (µg)	Cd hallado <sup>a</sup> (ppm)
5.00	0.43	0.086
5.00	0.28	0.056
5.00	0.26	0.053
5.00	0.25	0.050
5.00	0.36	0.073

<sup>a</sup> los valores correspondientes a los blancos han sido deducidos.

La desviación standard calculada para estos -- resultados es:

Std. Desv. = 0.015 ppm ( 25 % )

Max. Desv. = 0.022 ppm ( 36 % )

El valor medio hallado para la concentración de Cd en la muestra IV, es pues de  $0.06 \pm 0.02$  ppm de Cd.

TABLA LXXXIX

Determinaciones de cadmio en CMC-Na V

CMC-Na (g)	Cd hallado <sup>a</sup> (μg)	Cd hallado <sup>a</sup> (ppm)
5.00	0.37	0.074
5.00	0.23	0.046
5.00	0.27	0.052
5.00	0.33	0.066
5.00	0.25	0.050

<sup>a</sup> los valores correspondientes a los blancos han sido deducidos.

La desviación standard, calculada para estos - resultados es:

Std. Desv. = 0.011 ppm ( 19 % )

Max. Desv. = 0.016 ppm ( 28 % )

El valor medio hallado para la concentración -- de Cd en la muestra V es, pues, de,  $0.06 \pm 0.01$  ppm de Cd.

### III.2.6.5.2.- MINERALIZACION MEDIANTE EL REACTIVO FENTON.

Las muestras fueron mineralizadas y manipuladas según el procedimiento descrito en las secciones II.3.6.1.b., II.3.6.2. y II.3.6.3.a.

El volumen final en todas las determinaciones - fué también en este caso, de 10 ml.

Los resultados obtenidos por aplicación del método descrito a las dos muestras de CMC-Na, han sido reproducidos en las Tablas XC y XCI.

TABLA XC

Determinaciones de cadmio en CMC-Na IV

CMC-Na (g)	Cd hallado <sup>a</sup> (μg)	Cd hallado <sup>a</sup> (ppm)
5.00	0.45	0.09
5.00	0.21	0.04
5.00	0.24	0.05
10.00	0.50	0.05
10.00	0.28	0.03

<sup>a</sup> los valores correspondientes a los blancos han sido deducidos.



La desviación standard para estos resultados es:

Std. Desv. = 0.023 ppm ( 46 % )

Max. Desv. = 0.04 ppm ( 80 % )

El valor medio hallado para la con-entración de cadmio en la muestra IV es pues de,  $0.05 \pm 0.02$  ppm.

TABLA XCI

Determinaciones de Cadmio en CMC-Na V

CMC-Na (g)	Cd hallado <sup>a</sup> (μg)	Cd hallado <sup>a</sup> (ppm)
5.00	0.33	0.066
5.00	0.28	0.057
5.00	0.23	0.046
10.00	0.56	0.056
8.00	0.54	0.067

<sup>a</sup> los valores correspondientes a los blancos han sido deducidos

La desviación standar calculada a partir de estos resultados es:

Std. Desv. = 0.008 ppm ( 14 % )

Max. Desv. = 0.012 ppm ( 20 % )

El valor medio de la concentración de Cd hallado en la muestra V es, pues de:  $0.058 \pm 0.008$  ppm de Cd.

#### III.2.6.6.- RESUMEN DE DETERMINACIONES.

Dos procedimientos similares han sido aplicados con el fin de investigar la determinación del contenido en Cadmio de las muestras de CMC-Na.

Estos dos procedimientos han sido:

- .- Determinación espectrofotométrica monocolor con ditizona, sobre mineralizados obtenidos por medio de la mezcla sulfonitricoperclórica, con separación del Cd por cromatografía de cambio iónico.
- .- Determinación espectrofotométrica monocolor con ditizona, sobre mineralizados obtenidos por medio del reactivo Fenton, con separación del Cd por cromatografía de cambio iónico.

Los resultados obtenidos en ambos casos fueron satisfactorios y han sido resumidos en la Tabla XCII, en la que puede observarse que los resultados muestran un excelente concordancia, siendo la dispersión similar en ambos casos. Se admite la existencia de error sistemático por defecto del 15 %, debido al proceso de ataque y separación, - error que queda incluido dentro de la dispersión de los resultados.

No obstante, el método que utiliza como vía de mineralización el reactivo de Fenton parece el más ventajoso, al precisar un menor tiempo para su realización y no requerir, por otra parte, el empleo del proceso de neutralización, siempre indeseable.

TABLA XCII

Resumen comparativo de los resultados -  
obtenidos para la determinación de cadmio  
con ditizona en muestras de CMC - Na.

Muestra	Cd hallado (ppm)	
	S.N.P. (a)	Fenton (b)
CMC-Na IV	0.064	0.05
CMC-Na V	0.057	0.058

(a) muestra mineralizadas mediante la mezcla sulfonitrico-perclórica ( II.2.1.b. ).

(b) muestras mineralizadas mediante el reactivo de Fenton ( II.2.1.c. ).

#### IV. RESUMEN.



A lo largo de las diferentes secciones de esta memoria ha sido desarrollada una amplia serie de experiencias, llevadas a cabo en el sentido de la puesta a punto de métodos de mineralización de muestra y determinación de diversos elementos de carácter tóxico, presentes a nivel de trazas en la carboximetilcelulosa sódica.

Este producto, derivado de síntesis de la celulosa y de, cada día mayor, utilización en numerosas industrias y, particularmente en las industrias alimentaria y farmacéutica, ha encontrado un gran número de aplicaciones fundamentadas en sus propiedades coloidales en solución, - como espesante, gelificante, suspensionante, estabilizador, agente formador de películas protectoras, etc.

Toda esta serie de aplicaciones implica que el producto considerado, constituye un aditivo alimentario de alta incidencia en la dieta diaria de la mayor parte de las comunidades, tanto occidentales como orientales y, particularmente de las primeras.

Los diversos estudios toxicológicos realizados sobre el producto por organismos internacionales de alimentación y salud ( F.A.O., O.M.S., principalmente ) no han - mostrado que el producto posea propiedades tóxicas que --- impidan su utilización y consume, en cantidades importantes por vía ingestiva; no obstante, han sido establecidos límites de dosis diaria máxima admisible para la ingestión de - este producto, situadas en el orden de 30 mg por Kg de peso corporal y día.

Estas mismas normas internacionales que establecen las características quimicofísicas exigibles al producto para su utilización como aditivo alimentario, ensayos de identificación, solubilidad, pérdida por desecación, glicolato libre, sodio, grado de sustitución, etc., establecen --asimismo los límites máximos tolerables de algunos elementos tóxicos ( arsénico, plomo y metales pesados totales ).

No existen o, al menos no ha sido posible su --localización, métodos tipificados para el análisis y control de elementos tóxicos que el producto puede adquirir, por --contaminación en las distintas fases de su proceso de captación de materia prima ( madera o algodón ), transporte y --síntesis , incluyendo métodos normalizados para el análisis de los elementos arriba citados, para los que dicha normativa no hace, sino establecer límites, sin indicación alguna de método a utilizar para dicho control.

Este hecho, sin embargo, no parece lógico dado la incidencia del producto en la alimentación humana y ha parecido de interés, establecer en este sentido, un estudio comparativo de diversos métodos de análisis cuantitativo de algunas trazas metálicas y no metálicas, cuyo carácter, reconocidamente, tóxico las hace acreedoras a un control rutinario, de su presencia y niveles de concentración, en --el producto.

Es necesario considerar y, éste ha sido el criterio establecido, que la CMC-Na es ampliamente utilizada --en un gran número de industrias, concretamente en España, --siendo necesario reconocer que no todas disponen de departamentos de control analítico de materias primas y de calidad de los productos acabados. En general estos departamentos --solo tienen disponibilidad considerable de medios analíticos instrumentales, en las grandes industrias con fuerte capital.

No ha parecido, pues, de interés, desde este punto de vista, la puesta a punto de métodos que, por la utilización de instrumental, etc., pudieran resultar costosos, de tal manera que los métodos considerados en la presente ocasión, han buscado la sencillez, rapidez y menor costo, posibles ( tanto en dispositivos como a personal ), sin renunciar en ningún momento a la sensibilidad, lógicamente exigible a cualquier procedimiento de análisis de trazas, ni a la cuantitatividad de los resultados obtenidos.

Se ha procedido, así, a la puesta a punto de microvolumetrías y métodos espectrofotométricos, fundamentalmente, por considerar estos últimos, entre los llamados "instrumentales", los más extendidos y menos costosos.

Los elementos, objeto de estudio han sido: ---- Azufre, Arsénico, Mercurio, Plomo, Zinc y Cadmio, cuyas conocidas propiedades tóxicas para bajos niveles de concentración y, su cada día mayor incidencia como contaminantes, justifican su elección, sobradamente.

Los métodos de análisis considerados están, en todas sus alternativas, incluidos en el grupo de los llamados métodos "destructivos", ésto es, en los que resulta necesaria una puesta en disolución de la muestra considerada y, la eliminación de la materia orgánica, macrocomponente de ésta.

Tres han sido los métodos empleados con vistas a la mineralización de las muestras industriales de que se disponía ( CMC-Na SNIACE S-2000 ), el llamado método del frasco de oxígeno; de la mezcla sulfonitricoperclórica y, del reactivo de Fenton.



En el primero de estos tres casos ( frasco de oxígeno ) la mineralización se consigue por combustión de la muestra envuelta en papel de filtro sin cenizas y, soportada en el interior de una malla oblonga de platino, en el interior de un matraz, cuyo tamaño depende de la cantidad de muestra sometida a la mineralización, en cuyo interior ha sido depositado un cierto volumen de una disolución ---- apropiada y en el que el aire, ha sido desplazado por paso de una corriente rápida de oxígeno.

La combustión es catalizada por la presencia del platino metálico y las condiciones fuertemente oxidantes establecidas en el interior del sistema, cerrado herméticamente, permiten la degradación oxidativa de la materia orgánica a productos gaseosos en los que los elementos se hallan en sus estados superiores de oxidación.

Los gases procedentes de la combustión de la muestra son, una vez finalizada ésta, absorbidos por la solución del interior del matraz, cuya naturaleza debe ser función del elemento a determinar y que puede tener carácter oxidante o reductor ( agua oxigenada 3% en el caso del azufre ), ácida ( ácido clorhídrico o nítrico en el caso del Pb, Hg y otros metales ) o, alcalino ( solución de hidróxido sódico en el caso del arsénico ), etc.

Una vez absorbidos estos gases y transformados en los compuestos correspondientes, la solución final queda lista para el proceso de determinación elegido.

El método en cuestión, es aplicable tanto a -- muestras sólidas como líquidas ( utilizando recipientes -- adecuados ) y permite la mineralización de un gran número de sustratos de carácter orgánico y muestras biológicas, -

siendo su rapidez, ( la absorción de los gases, tras la -- combustión, no suele invertir más de unos 30 minutos ), -- junto con el carácter de las disoluciones finales ( solu-- ciones ácidas o alcal inas diluidas, fácilmente analizables), así como su limpieza y, minimización de las posibilidades - de pérdidas y contaminación, sus principales ventajas.

Por el contrario, cuando los materiales a analizar contienen cantidades apreciables de As, o se pretende la determinación de este elemento, no es posible la utilización de soportes de muestras constuidos en platino, que resulta-- ría atacado por el citado elemento, resultando necesaria - la utilización de soportes de vidrio o sílice, en cuyo caso el efecto catalítico propio del platino está, lógicamente, -- ausente, resultando las combustiones menos satisfactorias y apreciando en la mayoría de las ocasiones, residuos carbonos-- sos, indicativos de combustión incompleta.

Por otra parte, y en el caso concreto de la CMC y, debido al gran volumen específico de la muestra, las can tidades de ésta que pueden ser mineralizadas en una sola -- operación son, relativamente, muy reducidas ( del orden de 80 - 90 mg ), por lo que las concentraciones finales de las diversas trazas en la solución absorbente resultan, por lo general, extraordinariamente pequeñas, no permitiendo en la mayoría de los casos, realizar su determinación cuantitati-- va por los métodos empleados.

Debido a esta razón, fundamentalmente, el método, que fué aplicado a la determinación de azufre, arsénico, plo-- mo y mercurio, no arrojó resultados satisfactorios, mas que en el primer caso de los citados.

El método, no obstante, presenta un gran interés para el análisis de rutina, bien de sustratos con mayor concentración de los elementos considerados, o bien si es seguido de los procesos convenientes de separación y preconcentración adecuados.

La segunda de las alternativas consideradas -- fué la mineralización de las muestras por medio de una mezcla caliente de ácidos, sulfúrico, nítrico y perclórico, todos ellos concentrados, en proporciones 1:2:1, con sucesivas adiciones de  $\text{NO}_3\text{H}$  concentrado hasta conseguir la completa eliminación de la materia orgánica.

Esta variante del método clásico de mineralización por vía húmeda, adiciona los tres ácidos desde el primer momento del proceso lo que supone un ahorro considerable de reactivos y tiempo y elimina completamente el peligro de explosiones, que, normalmente, han sido un factor negativo en la utilización del  $\text{ClO}_4\text{H}$  concentrado, como medio de degradación oxidativa de la materia orgánica.

El método es de sencilla realización y consiste en la adición de la muestra seca sobre la mezcla ácida ( -- esta fase del proceso debe ser efectuada en este orden para evitar posteriormente la formación de excesiva cantidad de espumas ) y someter el conjunto a calefacción intensa durante breves instantes, hasta el inicio de la reacción, que se autocataliza por lo que resulta necesario retirar la calefacción.

A partir de este momento y sometiendo la mezcla a calefacción moderada se procede a la adición de porciones sucesivas de ácido nítrico concentrado, a medida que la anterior porción es eliminada ( lo que tiene lugar mientras

la materia orgánica no ha sido aún completamente eliminada, evidenciándose por la carbonización de ésta en presencia de los ácidos sulfúrico y perclórico y, por tanto, por el color negro que toma la mezcla ), hasta que dejen de producirse -- vapores nitrosos que, en un principio son muy abundantes y, cuya producción vá decreciendo, lógicamente al avanzar el -- proceso.

Una vez eliminada toda la materia orgánica ( ausencia de vapores nitrosos al adicionar el  $\text{NO}_3\text{H}$  concentrado), la mezcla se somete a calefacción intensa, a fin de eliminar todos los restos de ácido nítrico y la mayor parte del per--dlórico, tras lo que la solución sulfúrica final, una vez -- fría, queda lista ( previa neutralización cuidadosa cuando ésto sea necesario ), para el subsiguiente proceso de determinación analítica del elemento ( o elementos ) considerado.

El método resulta apropiado para un gran número de matrices orgánicas y muestras biológicas y, entre ellas, lógicamente, la carboximetilcelulosa, cuya mineralización -- supone no más de 60 minutos, aunque, debido a la operación de evaporación final, el proceso se prolonga de 3 a 4 horas más, lo que constituye, sin duda, su principal desventaja.

El método ha sido aplicado en nuestro caso a la mineralización de las muestras para la determinación de todos los elementos considerados, con excepción del azufre, y por medio de él, ha sido posible la obtención de resultados enteramente satisfactorios en todos los casos en los que ha sido utilizado, independientemente del método de análisis seguido para los elementos, excepción hecha del arsénico por el método de Vasak y Sedivec, cuyos problemas no pueden, en absoluto, ser atribuidos al proceso de mineralización.

El método ampliamente descrito por la bibliografía en sus diversas variantes ( que fueron discutidas con carácter breve y general en una sección de la Introducción de la presente memoria ), ha sido empleado en la mayor parte de los casos como referencia para la puesta a punto de la tercera alternativa considerada en nuestro caso.

Esta tercera alternativa consistió en la utilización del reactivo de Fenton, procedimiento éste, escasamente utilizado con fines de destrucción de materia orgánica para la determinación posterior de los microcomponentes inorgánicos.

El procedimiento está basado en la degradación oxidativa de la materia orgánica por medio de los hidroxiradicales libres, altamente oxidantes, producidos catalíticamente a partir del agua oxigenada por medio de diversos cationes de metales de transición, principalmente el Fe(II).

El método consiste en someter a digestión la muestra con  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentrada, en medio ácido ( cuya misión es la de impedir la precipitación del hidróxido férrico en las últimas fases del proceso ) durante un tiempo aproximado de unos 20 minutos, al cabo de los que es añadida una cantidad catalítica adecuada de una sal de Fe(II) (  $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  normalmente ) en cuyo momento se produce una vigorosa reacción, caracterizada por el abundante desprendimiento de vapor y formación de espuma, por lo que la solución debe ser retirada de la calefacción para evitar desbordamientos, etc. Una vez que esta reacción principal ha transcurrido, se continúa la calefacción hasta evaporar la mezcla casi hasta sequedad, tras lo que se somete repetidamente a adiciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30 % y evaporación, hasta la obtención de un residuo transparente y de color amarillo, tras lo que, y previa eli

minación de los posibles restos de  $\text{H}_2\text{O}_2$  por ebullición, la solución queda lista para el subsiguiente proceso de determinación analítica del elemento-traza investigado.

Este método ha sido, como se ha dicho, escasamente utilizado y ha sido por tanto, partiendo de los datos ofrecidos por Sansoni y Kracke, sobre esta técnica --- sobre la que más estudios ha sido necesario realizar a fin de establecer las condiciones óptimas de realización experimental.

En primer lugar fué establecida la necesidad de situar en la mezcla un ácido más fijo que el  $\text{NO}_3\text{H}$  ( recomendado por la bibliografía ), con el fin de evitar procesos violentos en las etapas finales de la primera evaporación. La adición de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  en pequeñas proporciones demostró ser un medio sencillo y eficaz para estos fines. Posteriormente y ante los problemas de reproducibilidad planteados, particularmente en lo que a los blancos se refiere, - fué necesario admitir que resultaba necesaria la presencia de materia orgánica en los ataques para que el proceso arroje resultados satisfactorios. Tanto la celulosa como el -- ácido ascórbico pueden resultar adecuados para este fin, - habiendo sido adoptada la segunda de estas posibilidades -- ( ácido ascórbico ) que ofrece resultados excelentes y, con cuya utilización se reduce el tiempo invertido en el proceso. Se ha comprobado, por último, que la presencia de pequeñas cantidades de selenio metálico, permite la recuperación prácticamente cuantitativa del Hg, en este tipo de ataques, que, en su ausencia, es del orden del 80% aproximadamente.

El proceso, en las condiciones establecidas -- como definitivas ( utilización de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_4\text{H}_2$ ,  $\text{NO}_3\text{H}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  y  $\text{SO}_4\text{Fe}.7\text{H}_2\text{O}$  ) ha sido aplicado para la determinación de - Pb, Hg, Zn y Cd, con resultados satisfactorios en todos

los casos ( resultados coincidentes perfectamente, con los obtenidos por medio de la mezcla sulfonitricoperclórica ).

El método presenta como ventajas fundamentales la rapidez de su realización ( el proceso completo en cualquier caso no supera los 60 minutos ) la ausencia de necesidad de material específico para efectuarlo ( únicamente son necesarios vasos de precipitados de tamaño apropiado para la cantidad de muestra que se pretende mineralizar ), el medio final obtenido es de baja acidez y no precisa de neutralizaciones pacientes y engorrosas, se opera a bajas temperaturas, etc.

El único inconveniente serio, que presenta este método en la mayoría de los casos lo constituye la presencia en las soluciones finales de cantidades apreciables de  $\text{Fe(III)}$  ( del orden de 18 mg ), evidentemente muy superiores a las correspondientes a los elementos investigados y que, en general, resulta necesario enmascarar o eliminar, tal y como ha sido realizado en los diversos casos particulares en que se ha recurrido a su utilización. A este inconveniente se suma el problema adicional de la introducción en la mezcla problema de otras trazas metálicas incorporadas a la sal de hierro utilizada, que hacen aumentar los valores de los blancos considerablemente en algunos casos ( p. ejem. en el Zn ). Este problema inherente, por otra parte, a todos los procesos de mineralización que hacen uso de catalizadores de tipo metálico, no es, sin embargo, un inconveniente suficiente para contrarrestar las innegables ventajas del método, que es por otra parte, de amplísima utilización para diversas muestras de origen orgánico, respecto éste, sobre el que parece oportuno insistir debidamente dada la, a nuestro juicio, pobre utilización que del mismo se ha hecho hasta el presente.

Una vez mineralizadas las muestras las soluciones finales obtenidas, precisan, por lo general, de un proceso de aislamiento y preconcentración del elemento objeto de determinación, propiamente dicho.

En nuestro caso se han empleado diversos méto-dos de separación y preconcentración en las diferentes ex-periencias, como han sido la extracción con disolventes inmiscibles y la cromatografía de cambio iónico y, con ocasión de la determinación de arsénico, la volatilización de éste como arsenamina.

Las separaciones por extracción han sido las -- más comúnmente utilizadas, dado que la determinación de -- varios elementos, de los investigados, ha sido realizada -- por medio de la formación de los correspondientes ditizona-  
tos y extracción de éstos en un disolvente orgánico adecua-  
do (  $\text{Cl}_3\text{CH}$  ó  $\text{Cl}_4\text{C}$  ), midiéndose fotométricamente el color de los extractos orgánicos así obtenidos. Todos los métodos implican, pues, una fase de separación del elemento a determinar por extracción líquido-líquido y su medida analítica, sucesivamente.

En otros casos ( determinación de arsénico ), - la extracción líquido-líquido, ha constituido una fase de - separación netamente diferenciada de la posterior determinación espectrofotométrica.

La separación por medio de cromatografía de ---- cambio iónico ha sido utilizada generalmente como medio de - eliminación de interferencias y combinada con un posterior - proceso de extracción - determinación. Unicamente se han utilizado resinas aniónicas , en diferentes formas ( yoduro o cloruro ), según la separación pretendida ( separaciones de Zn y Cd , respectivamente ).



Tras estos procesos de separación y preconcentración y en los casos en los que se demostró la necesidad, se procedió a la determinación propiamente dicha de los diferentes elementos investigados. Estos métodos de análisis han sido:

Determinación de Azufre.- Se estudió la aplicación de métodos de microvaloración con solución de Ba(II) titulada, sobre soluciones procedentes de la absorción de los óxidos de azufre, producidos en la combustión de la muestra y que en la solución absorbente de agua oxigenada son transformados en sulfato.

La microvaloración del sulfato de las disoluciones fué seguida mediante el empleo de dos indicadores diferentes, el Arsenazo III y el Sulfonazo III, de los que únicamente el segundo proporcionó resultados satisfactorios. Estos resultados se situaron, para las muestras disponibles en esa ocasión, en el intervalo de 15 - 20 ppm de azufre, referido a muestra seca.

Fueron, asimismo, realizados diversos estudios sobre la composición del medio de valoración ( mezclas acuoso-orgánicas ), pH del mismo, reproducibilidad de los valores obtenidos, etc.

Determinación de Arsénico.- Se estudió, primeramente la aplicación de un método de microvaloración yodimétrica mediante el que no pudieron obtenerse, ni siquiera, resultados semicuantitativos, debido a la producción durante la combustión de las muestras de óxidos de nitrógeno, - que supusieron una seria interferencia para la determinación. Seguidamente, se procedió a la aplicación del método espec--

trofotométrico de Vasak y Sedivec, basado en la formación y desprendimiento de la arsenamina burbujeada a través de una solución clorofórmica de dietilditioicarbamato de plata y etanolamina, como donador de protones, que por acción de la arsenamina es transformada en el correspondiente dietilditioicarbamato de arsénico (III), precipitándose en forma coloidal la  $Ag^0$  liberada, lo que produce un color pardo rojizo en la solución amarilla original del medio absorbente, que puede ser medida fotométricamente.

Este procedimiento fué aplicado a mineralizados procedentes de la combustión por medio del frasco de oxígeno y la mezcla sulfonitricoperclórica, sin haber podido legar resultados aceptables por ninguna de las dos alternativas. En el primer caso, debido probablemente a la pequeña cantidad de muestra mineralizable y, en el segundo caso, -- como consecuencia de alguna interferencia, que no pudo ser puesta de manifiesto claramente, ni eliminada.

Posteriormente fué aplicado el método de determinación espectrofotométrica del azul de molibdeno, sobre mineralizados obtenidos por medio de la mezcla sulfonitricoperclórica, basado en la formación ( previa extracción selectiva del As(III) en  $Cl_4C$  de un medio  $1:6 SO_4H_2 : ClH$ , ambos concentrados ) del heteropoliácido arsenomolibdico y su reducción al producto azul correspondiente, por medio del ácido ascórbico y con tartrato de antimonio y potasio como catalizador, midiendo el color azul de las soluciones resultantes fotométricamente. Los resultados obtenidos mediante este procedimiento fueron satisfactorios, situándose las muestras analizadas en el rango 0.3 - 0.4 ppm de arsénico.

Fueron, asimismo, realizados diversos estudios sobre las condiciones óptimas de mineralización de las muestras, extracción, rendimiento de la extracción, un amplio -

estudio de interferencias y, particularmente de la interferencia producida por la presencia de fosfatos, estudios sobre la cinética de producción del color y control mediante un reactivo patrón .

Se investigó, por último, la determinación espectrofotométrica por un método cinético, basado en el efecto catalítico de pequeñas cantidades de As(III) sobre la formación de yodo, por oxidación del yoduro por el bromato, en presencia de osmio como catalizador primario.

Estas experiencias no permitieron la obtención de resultados satisfactorios, debido a los múltiples problemas que fueron surgiendo ( ineficacia de los reductores, -- interferencias, variaciones extrañas en la cinética del sistema, etc.).

Determinación de mercurio..- Para la determinación de este elemento fué aplicado el método espectrofotométrico bicolor con ditizona, primeramente, en medio ácido --- tamponado a  $\text{pH} \approx 2.85$ , empleando clorhidrato de hidroxilamina como reductor y, AEDT como complejante, que fué aplicado sobre mineralizados obtenidos por medio de la técnica del frasco de oxígeno y que fué abandonado en vista de la reproducibilidad francamente pobre mostrada por sus resultados.

Se aplicó seguidamente un método similar al anterior, pero incorporando urea y nitrito sódico, así como -- un lavado de las soluciones orgánicas extraídas, con solución diluida de ácido acético, que permitió obtener resultados semicuantitativos en el sentido de establecer que las -- muestras contenían menos de 0.1 ppm de Hg ( límite de detección del método ). El método fué aplicado sobre mineralizados obtenidos mediante ataque de las muestras por la mezcla

sulfonitricoperclórica, habiendo sido estudiadas, durante la realización de estas experiencias, las condiciones óptimas de mineralización, realizadas tanto por la técnica del frasco de oxígeno, como por la mezcla ácida, la recuperación del Hg durante el proceso de ataque y la estabilidad de las soluciones de ditizonato con el tiempo.

Posteriormente fué aplicado sobre muestras mineralizadas por medio de la mezcla sulfonitricoperclórica y el reactivo Fenton, un método espectrofotométrico con ditizona, similar al anterior, pero diferenciado de éste en el sentido de que el exceso de solución de ditizona utilizado en la extracción no se medía junto con el extracto sino que era destruido, por lo que el método, aún realizando la extracción con ditizona en el mismo medio complejante, era ahora monocolor.

La aplicación de este método a las muestras disponibles de CMC, arrojó resultados cuantitativos satisfactorios, cifrándose el contenido en Hg de las muestras en el orden 0.06 ppm.

Se realizaron diversos estudios en el curso de las experiencias sobre la puesta a punto del método, tales como la selección de las condiciones óptimas de mineralización y el estudio de las posibles pérdidas del elemento -- durante el proceso de ataque por medio del reactivo Fenton, lo que permitió determinar la conveniencia de la adición a las mezclas de ataque de cantidades del orden de 0.1 g de selenio metálico, a fin de evitar rendimientos inferiores al 90 % en la recuperación del elemento, que de otra manera arrojaba a estos efectos resultados del orden de un 70%. Se realizaron, asimismo, estudios sobre la composición de las soluciones utilizadas y un amplio estudio de interferen

cias y su eliminación, prestando particular atención a la posible interferencia debida a la presencia de las apreciables cantidades de Fe(III) introducidas externamente en los mineralizados procedentes de ataque por el reactivo Fenton.

Determinación de Zinc.- Se realizó mediante la formación del correspondiente ditizonato y su extracción en un disolvente inmiscible, midiendo fotométricamente la absorbancia de las soluciones obtenidas.

La reacción de determinación analítica, sin embargo, fué utilizada según dos alternativas diferentes.

En las primeras experiencias fué utilizado el método del monocolor, extrayendo el Zn a pH = 5, regulado y empleando tiosulfato como único medio complejante para asegurar la extracción selectiva del metal.

Los resultados obtenidos en las experiencias de puesta a punto de este método mostraron una variabilidad demasiado elevada, por lo que el método fué sustituido por otro de fundamento similar, pero en que la extracción se realizaba en un medio regulado a pH = 7, que contenía una alta concentración de tiosulfato y de cianuro, como complejantes, y citrato como medio regulador y para evitar la precipitación de hidróxidos de otros metales, presentes en la disolución.

El refinado orgánico, así obtenido, es agitado con una solución regulada a pH = 11 que contiene borato y sulfuro sódico, que tiene la doble misión de destruir la ditizona libre, así como el ditizonato de cadmio que pueda haber sido coextraído junto con el ditizonato de zinc.

El método fué aplicado sobre mineralizados procedentes de ataque por medio de la mezcla sulfonitricoperclórica, habiéndose obtenido resultados satisfactorios y -- cifrándose el contenidos en zinc de las muestras analizadas en el rango de 1 - 1.5 ppm.

Fueron estudiadas ampliamente las interferencias de 8 iones metálicos, así como de los aniones participantes en la mezcla de ataque, su influencia y eliminación, así -- como el control de la sensibilidad, exactitud y precisión del método.

Posteriormente se aplicó, también, para la de-- terminación de este elemento, un método de valoración extractiva - fotométrica con ditizona.

Con este objeto fué adaptado y puesto a punto -- un espectrocolorímetro comercial, diseñándose y estudiando la forma de las células y adaptadores, así como de los agitadores utilizados en la valoración.

El método, sencillo, rápido y, totalmente automático suprime las molestas fases de agitación manual, normales en los métodos de extracción-determinación, fué ---- aplicado sucesivamente a mineralizados obtenidos por medio de la mezcla sulfonitricoperclórica y del reactivo Fenton, habiéndose obtenido en ambos casos resultados cuantitati-- vos satisfactorios y coincidentes con los anteriores indicados ( 1.0 - 1.5 ppm ).

Se realizaron, además, diversos estudios con -- respecto a las condiciones experimentales óptimas de realización, tanto de las mineralizaciones, como de la determinación propiamente dicha, recuperación del elemento en los --

ataques, volúmenes óptimos de reactivos, velocidad de agitación, tiempo de agitación, forma y disposición de las diferentes piezas, concentración de las soluciones, etc. Un estudio complementario al anterior ( puesto que el medio acuoso complejante utilizado fué el mismo que en las experiencias con el método monocoñor ) se centró en la influencia del ión Cd sobre la determinación del Zn, habiéndose encontrado una interferencia significativa, incluso para pequeñas cantidades de este elemento, lo que determinó su eliminación de las soluciones, previamente a la determinación analítica de éstas. La eliminación del Cd se efectúa con sencillez en solución de yoduro ( en la que se halla como yodocomplejo y no así el Zn, que no forma este tipo de complejos ) por paso a través de una resina aniónica puesta en forma yoduro. Otro estudio complementario de interferencias se centró en investigar la influencia de las apreciables cantidades de Fe(III) procedentes de ataques mediante el reactivo Fenton. Este demostró tener un apreciable efecto negativo, tanto sobre el proceso de separación del Cd , como sobre el proceso de valoración propiamente dicho, habiendo sido eliminados fácilmente ambos efectos por adición a las soluciones finales procedentes de la mineralización, cantidades adecuadas de solución saturada de fluoruro sódico.

Se realizaron, además, estudios sobre los parámetros y control del método, durante las experiencias con este elemento.

Determinación de Plomo. - El análisis de este elemento fué abordado por dos métodos diferentes, pero que tenían en común la utilización de la ditizona como agente formador del correspondiente quelato y, como medio de extracción selectiva del elemento.

Primeramente fué puesto en práctica un método - monocolor de extracción determinación del Pb, con solución clorofórmica de ditizona en medio cianuro, citrato amónico a pH = 9.5, con destrucción del exceso de ditizona por agitación con una solución diluida de cianuro amoniacal y medida fotométrica del refinado orgánico obtenido.

Este método fué aplicado sobre mineralizados -- obtenidos por medio de la técnica del frasco de oxígeno y -- la mezcla sulfonitricoperclórica. En el primer caso y, debido a los problemas citados, de limitación de la cantidad de muestra mineralizable, no pudo obtenerse sino un límite máximo de concentración del Pb en las muestras, cifrado en 3.5 ppm, mientras la aplicación del método a los mineralizados obtenidos por medio de la mezcla ácida proporcionaron resultados cuantitativos para la muestra investigada en ese momento, cifrados en 0.6 ppm de Pb. Se realizaron estudios -- sobre la puesta a punto de los métodos de mineralización, -- control de la recuperación del elemento en los ataques, estabilidad de las soluciones y control del método de determinación.

Posteriormente se procedió a la aplicación del -- método de reversión con ditizona, de Irving y Butler, basado en la extracción del ditizonato de plomo junto con las posibles interferencias que puedan producirse en medio cianuro, citrato amónico a pH = 8.5 como resultado de una eventual -- coextracción. Se mide la absorbancia de esta solución orgánica, tras lo que se procede a la agitación de este refinado con una solución apropiada ( solución de  $\text{NO}_3\text{H}$  0.03 % ) que tiene como finalidad la destrucción del ditizonato de plomo exclusivamente y la consiguiente liberación de una cantidad equivalente de ditizona libre. Se mide nuevamente la absorbancia del refinado orgánico ahora obtenido, La diferencia -- entre ambas absorbancias constituye el llamado valor de ---



reversión, que se representa frente a la concentración de plomo construyendose así la función de calibrado.

El método permite, en estas condiciones, la separación del Pb y el Bi, que en el método anteriormente --- utilizado era coextraído de forma prácticamente cuantitativa, caso de existir, y fué aplicado a mineralizados procedentes de ataque por medio de la mezcla sulfonitricoperclórica y del reactivo Fenton, habiéndose obtenido en ambos -- casos resultados cuantitativos satisfactorios, que para las muestras consideradas se cifraron en el margen 0.5 - 1.5 ppm.

Se realizaron, además, estudios sobre la influencia de la cantidad, concentración del reactivo extractante, un estudio de interferencias, particularmente, sobre la influencia de cantidades importantes de Fe(III), propias de -- los ataques realizados mediante el reactivo Fenton, estableciéndose las cantidades y condiciones de empleo para los --- reactivos ( clorhidrato de hidroxilamina y citrato amónico ) necesarias para la eliminación del efecto oxidante de este ión, prestándose especial atención a la puesta a punto de los método de mineralización y al estudio de la recuperación -- del elemento en los ataques.

Determinación de Cadmio.- La determinación de cadmio, último de los elementos investigados, fué realizada por el método clásico monocolor con ditizona, en medio fuertemente alcalino ( 5% NaOH ), modificado en el sentido de que, en nuestro caso, se procedió a la separación previa de todas las interferencias más comunes, no haciéndose pues, - necesaria, la presencia de agentes complejantes en la solución final de extracción.

La separación de interferencias fué llevada a -  
cabo por cromatografía de cambio iónico con una resina fuer-  
temente básica ( IRA 400 ) en forma cloruro, pasando los --  
mineralizados en medio ClH 2M, en el que el Cd, así como, -  
algunos otros elementos son retenidos en la resina, proce--  
diéndose después a la elución diferencial de los diversos -  
elementos y, finalmente, del Cd, que es recogido en el elua-  
to y analizado directamente.

El método fué aplicado a mineralizados proceden-  
tes de ataque por medio de la mezcla sulfonitricoperclórica  
y del reactivo Fenton, habiéndose obtenido en ambos casos  
resultados cuantitativos satisfactorios, cifrándose el con-  
tenido en Cd de las muestras analizadas en 0.06 ppm.

Fueron realizados estudios sobre la puesta a -  
punto de los métodos de mineralización, recuperación del -  
elemento en los ataques, influencia del volumen final en  
las determinaciones, puesta a punto del método de separa--  
ción y selección de las condiciones óptimas de aislamiento  
del Cd ( volúmenes de eluyentes, tiempo, velocidad de elu-  
ción, etc. ). así como, un amplio estudio de interferencias  
debidas a 7 cationes metálicos, estudiando particularmente  
la producida por el Hg(II) ( única significativa ) y su --  
eliminación, concluyendo con la puesta a punto del método  
de determinación y el establecimiento de sus parámetros --  
estadísticos de funcionamiento.

Finalmente, se incluyen en forma resumida y muy  
esquemática los diversos estudios y experiencias realizados  
a lo largo del trabajo en las Tablas XCIII y XCIV.

TABLA    XCIII

Resumen de experiencias en la determinación  
de elementos traza en Carboximetilcelulosa-  
Sódica. ( Elementos determinados y métodos  
de mineralización utilizados en cada caso ).

Elemento Determinado	Método de mineralización
S	Frasco de Oxígeno
As	Fasco de Oxígeno Mezcla Sulfonitricoperclórica
Hg	Frasco de Oxígeno Mezcla Sulfonitricoperclórica Reactivo de Fenton
Pb	Frasco de Oxígeno Mezcla Sulfonitricoperclórica Reactivo de Fenton
Zn	Mezcla Sulfonitricoperclórica Reactivo de Fenton
Cd	Mezcla Sulfonitricoperclórica Reactivo de Fenton.

Resumen de experiencias en la determinación de elementos traza en CMC-Na  
( Elementos y métodos cuantitativos de determinación en cada caso )

Elemento	Método de Mineralización	Método de Determinación Analítica
S	Frasco de Oxígeno	Microvaloración con Ba(II) y Sulfonazo III como indicador. Idem con Arsenazo III como indicador
As	Frasco de Oxígeno	Microvaloración Yodimétrica, Espectrofotometría por el método de Vasak y Sedivec
	Mezcla Sulfonitríco-perclórica	Espectrofotometría por el método de Vasak y Sedivec
		Espectrofotometría por el método del azul de molibdeno.
		Espectrofotometría por el método cinético de Tarumoto y Freiser.
Hg	Frasco de Oxígeno	Espectrofotometría, Bicolor con Ditizona.
	Mezcla Sulfonitríco-perclórica.	Espectrofotometría, Bicolor con Ditizona.
	Reactivo Fenton	Espectrofotometría, Monocolor con Ditizona.
Pb	Frasco de Oxígeno	Espectrofotometría, Monocolor con Ditizona.
	Mezcla Sulfonitríco-perclórica	Espectrofotometría, Monocolor con Ditizona.
	Reactivo Fenton	Espectrofotometría, Reversión con Ditizona.
Zn	Mezcla Sulfonitríco-perclórica	Espectrofotometría, Monocolor con Ditizona según el método de Marczenko.
		Espectrofotometría, Monocolor con Ditizona según el método de Westö.
		Valoración extractiva fotométrica con Ditizona.
	Reactivo Fenton	Valoración extractiva fotométrica con Ditizona.
Cd	Mezcla Sulfonitríco-perclórica	Espectrofotometría, Monocolor con Ditizona.
	Reactivo Fenton	Espectrofotometría, Monocolor con Ditizona.



## V. CONCLUSIONES.



De los resultados obtenidos en la investigación realizada sobre diversas muestras industriales de carboximetilcelulosa sódica SNIACE S-2000., pueden deducirse las siguientes conclusiones:

a) *MÉTODOS DE MINERALIZACIÓN.*

- 1.- La técnica del frasco de oxígeno resulta perfectamente aplicable para la mineralización de pequeñas cantidades de muestra ( hasta 90 mg ) en una sola operación, no apareciendo residuos en el caso de utilizar soportes de platino y, resultando las combustiones algo menos satisfactorias cuando se utilizan soportes de vidrio. Debido a las inherentes limitaciones en la cantidad de muestra mineralizable, el procedimiento resulta inadecuado para el análisis de trazas metálicas en CMC-Na en la inmensa mayoría de los casos de interés práctico.
- 2.- El método de la mezcla sulfonitricoperclórica es satisfactorio, en las condiciones establecidas, para la puesta en disolución de cantidades de muestra del orden de 5.0 g en un tiempo aproximado de 4 horas. La recuperación de todos los elementos investigados es cuantitativa. La utilización de  $\text{ClO}_4\text{H}$ , en nuestras condiciones de trabajo, no presenta, en absoluto, peligro de explosiones y los blancos obtenidos son bajos, debido a la pequeña consumición de reactivos.
- 3.- El método del reactivo de Fenton resulta completamente satisfactorio, en las condiciones establecidas, para la puesta en disolución de cantidades de muestra del orden de 10.0 g, en un tiempo aproximado de 60 minutos.



La recuperación de los elementos a los que ha sido aplicado resultó prácticamente cuantitativa, con la ventaja de que el medio final, no es tan ácido como en el caso anterior. En las condiciones aquí establecidas no existe peligro de explosiones, mostrándose, sin embargo, -- los blancos superiores a los obtenidos por medio de -- los otros métodos considerados. Resulta necesario, asimismo, evitar que las disoluciones lleguen a sequedad durante las fases de evaporación para evitar la formación de compuestos insolubles precisándose de la presencia de pequeñas cantidades de ácido ascórbico en las -- mezclas de ataque para la obtención de resultados plenamente satisfactorios.

b) DETERMINACION CUANTITATIVA DE LOS ELEMENTOS.

- 4.- El método de microvaloración de azufre con solución de Ba(II), utilizando el Sulfonazo III, como indicador en medio homogéneo acetona:agua (1:1) y con adición de pequeñas cantidades de  $\text{ClO}_4\text{H}$  concentrado, es adecuado -- para la determinación de pequeñas cantidades del elemento en las muestras consideradas, no siéndolo la que utiliza el Arsenazo III, como indicador. Las muestras analizadas arrojaron contenidos en azufre del orden de 15 a 20 ppm.
- 5.- El método de determinación de arsénico mediante la formación y reducción posterior del heteropoliácido arsenomolibdico, es adecuado para la determinación de cantidades de As en el rango 0.5 - 40  $\mu\text{g}$ . Es necesario -- realizar previamente el aislamiento del As, lo que se

logra fácilmente por extracción en  $\text{Cl}_4\text{C}$  de la especie  $\text{Cl}_3\text{As}$ . En estas condiciones solo el Ge y un 0,25 % del fósforo, presente, son extraídos junto con el As. Las muestras analizadas arrojaron contenidos en arsénico - del orden de 0.3 - 0.4 ppm.

No son adecuados, sin embargo, con estos mismos fines la microvaloración yodimétrica, ni el método espectrofotométrico del dietilditioicarbamato de plata, debido a los problemas que plantea la limitación de muestra mineralizable, así como las interferencias de matriz, independientemente del método de mineralización utilizado.

- 6.- El método espectrofotométrico de determinación de  $\text{Hg(II)}$  con ditizona, según la variante del monocolor es adecuado para la determinación de cantidades de  $\text{Hg(II)}$  en el intervalo 0.2 - 6  $\mu\text{g}$ . La única interferencia significativa en el método la supone el  $\text{Cu(II)}$  en proporciones superiores a 50:1 con respecto al  $\text{Hg(II)}$ . El aislamiento del  $\text{Hg(II)}$  por extracción es simultáneo al proceso de determinación, propiamente dicho. Las muestras analizadas arrojaron contenidos en mercurio del orden de 0.06 ppm.

Utilizando el método bicolor con ditizona en medio similar al anterior no es posible la obtención de resultados cuantitativos por debajo de 0.1 ppm, para cantidades de muestra atacadas de 5.0 g, no siendo útil con estos fines la técnica del frasco de oxígeno.

- 7.- El método espectrofotométrico monocolor con ditizona en medio cianuro, citrato y tiosulfato regulado, es apropiado para la determinación cuantitativa de zinc en el intervalo 0.5 - 7  $\mu\text{g}$ , no presentando interferencias significativas, excepto para altas proporciones de ión Cd que, sin embargo puede ser fácilmente eliminado por agi

tación de los ditizonatos con solución alcalina regulada de sulfuro sódico. El método monocolor en medio tiosulfato no resulta satisfactorio debido a la mayor dispersión que presentan sus resultados, así como, por su incapacidad para prevenir la interferencia del ión Cd. El método de valoración extractiva fotométrica con ditizona en medio cianuro, citrato, tiosulfato, resulta satisfactorio con estos mismos fines, siendo necesario en este caso la eliminación previa del ión Cd(II), lo que se consigue fácilmente por cromatografía de cambio iónico con resinas fuertemente básicas en forma yoduro. Si las muestras son mineralizadas por medio del reactivo Fenton el Fe(III) debe ser enmascarado por adición de solución de FNa. Las muestras analizadas arrojaron contenidos en Zn del orden de 1 - 1.5 ppm.

8.- Tanto el método monocolor con ditizona en medio cianuro citrato amónico, como el método de reversión con ditizona en el mismo medio, son adecuados para la determinación de cantidades de plomo en el intervalo 0.5 - 10  $\mu\text{g}$ . La única interferencia significativa en el primer caso la constituye, la presencia de Bi(III), que resulta co-extraído en forma casi cuantitativa; esta interferencia es eliminada fácilmente por medio del segundo procedimiento. Las proporciones de hidroxilamina y citrato deben ser aumentadas para soluciones procedentes de mineralización mediante el reactivo Fenton. Las muestras -- analizadas arrojaron un contenido en plomo comprendido entre 0.6 y 1.7 ppm.

9.- El método espectrofotométrico monocolor con ditizona en medio 5 % NaOH, implicando la separación previa de diversos elementos por cromatografía de cambio iónico con resinas fuertemente básicas en forma cloruro, es adecuado

do para la determinación cuantitativa de cadmio en el - intervalo 0.05 - 10  $\mu$ g. La única interferencia significativa la supone el ión Hg(II) en proporciones superiores a 10:1, siendo eliminada esta interferencia de forma sencilla por deposición del mercurio sobre cobre metálico, previamente al paso de la solución problema por la resina. Las muestras analizadas arrojaron un contenido en cadmio de 0.06 ppm.

- 10.-Las muestras analizadas de carboximetilcelulosa sódica SNIACE S-2000, exhiben contenidos en las diversas trazas metálicas y no metálicas investigadas inferiores, - en todos los casos, a los límites establecidos por la - normativa internacional, siendo por tanto, el material adecuado para su uso como aditivo alimentario.

R. G. Edt  
27



VI. BIBLIOGRAFIA.



- (1) M.Luisa Alonso Martín; Tesina de Licenciatura, Fac. de Ciencias Químicas, Universidad Complutense, Madrid, Diciembre 1973
- (2) Mariano Capa Prieto; Tesina de Licenciatura, Fac. de - Ciencias Químicas, Universidad Complutense, Madrid, Diciembre 1973
- (3) Rafael Cela Torrijos; Tesina de Licenciatura, Fac. de Ciencias Químicas, Universidad Complutense, Madrid, -- Julio 1974
- (4) Roberto Izquierdo Hornillos; Tesina de Licenciatura, - Fac. de Ciencias Químicas, Universidad Complutense, Madrid, ~~E~~nero 1975
- (5) M.Milagros Bonilla Simón; Tesina de Licenciatura, Fac. de Ciencias Químicas, Universidad Complutense, Madrid Enero 1976
- (6) Fernando Menendez Campo; Tesina de Licenciatura, Fac. de Ciencias Químicas, Universidad Complutense, Madrid Enero 1976
- (7) Francisco Santiago Moliz; Tesina de Licenciatura, Fac. de Ciencias Químicas, Universidad Complutense ,Madrid Enero 1977
- (8) C.L.Mantell; "The Water Soluble Gums", Reinhold,N.Y., 1947
- (9) A.J.Humm; "Tha Red Algae of Econom-cal Importance: -- Agar and Related Phytocolloid", Marine Products of Commerce ( D.K.Tressler & J.M.Lemon. eds ) 2nd ed, ---- Reinhold Publ. Corp. N.Y. 1951 (47-93)
- (10) W.J.Chapman; "Seaweeds and their Uses", Methuen & Co. London 1950



- (11) F.Smith; R.Montgomery; "The Chemistry of Plant Gums - and Mucilages", Reinhold Publ.Corp.,N.Y.,1959
- (12) H.J.Sanders; Food Additives, Chem.Eng.News, 44(43),108 (1966)
- (13) R.E.Klose; M.Glicksman; "Gums", en T.E.Furia;"Handbook of Food Additives", cap 8, The Chemical Rubber Co.,-- Ohio 1968
- (14) A.O.Pittet; "Dissolution of Polysacharides." Methods in Carbohydrate Chemistry, vol V (A.L.Whistler Ed.)-- Academic Press, N.Y. 1965
- (15) H.Thiele; H.S.Von Levein; "Synthetic Protective Colloids" J.Colloid Sci., 20 (7),689,(1965)
- (16) G.Meer; W.A.Meer; Amer.Perf., 77 (2),34,(1962)
- (17) Ingver Julliand; R. del Laboratorio de Investigación - de la Lie Ocka Domsjo A/B omskoldcvik, "Eteres celulósicos solubles en agua. Fabricación, propiedades y --- campos de empleo"
- (18) Eric Dahlman; S.N.I.A.C.E., "El Emulsionante moderno, -- C.M.C.", Septiembre 1958
- (19) J.B.Batforf; "Sodium Carboxymethylcellulose. Industrial Gums" (R.L.Whistler ed.), Academic Press,N.Y. 1959
- (20) R,N.Hader; W.F.Waldeck; F.W.Smith; Ind.Eng.Chem., 44,-- 2803, (1952)
- (21) G.S.Baird; J.K.Speicher., "Carboxymethylcellulose, Water Soluble Resins" (R.L.Davidson; M.Sittig eds.),Reinhold Publ.Co.,N.Y., 1962
- (22) A.H. Hawley; A.Reveley, "Cellulose ethers in the food industry", C.F.S.T. Proceedings, 4 (2), 71,(1971) ---- (F.S.T.A., 4, 3A137,(1972)
- (23) A.J.Ganz; Food Product Development., 3, 65, (1961)
- (24) J.B.Batdorf., Food Eng., 36, (8), 66, (1964)

- (25) A.J.Ganz., Mfg.Conf., 46 (10), 23, (1966)
- (26) Hercules Powder Compahy; "Cellulose Gum, Properties and Uses", 1963
- (27) M.Glicksman., "Utilization of Synthetic Gums in the - Food Industry"., Advances in Food Res., 12, 283 (1963)
- (28) E.F.Zaalberg Van Zelst; Plastica 2, 360, (1949) (C.A. 50-3252b )
- (29) T.Ishizuka., Jour. of Food Sci. & Tech. (Nihon Shokuhin Kogyo Gakkai-shi ) 17, (5), 211, (1970) (F.S.T.A., 4, - 9T514, (1972))
- (30) M.Vassey; R.Bruhon; J.Cooper; Jour. Food Sci., 34(5), 397, (1964) ( F.S.T.A., 6, 3L201, (1970))
- (31) S.Elbager y Leuhard; "Tratado de Química Fisiológica" Ed. Aguilar., Madrid 1958
- (32) S.Kiryama; Y.Okazaki., A.Yoshida., Jour. of Nutrition., 97(3), 382, (1969) (F.S.T.A., 1, 7C345 (1969))
- (33) S.N.I.A.C.E., "Aplicaciones industriales del SNUFIX", - Revistas n°11 y 12
- (34) M.Gliksman; "Freezable Gels"., U.S.Pat. 3.060.032, (1962)
- (35) F.E.Potter; D.H.Williams; "Stabilizers and Emulsifiers in Ice Cream"., Milk Plant Monthly., 39.(4), 76, (1950)
- (36) J.R.Moss; "Stabilizers and Ice Cream Quality"., Ice -- Cream Trade J., 51, 22, (1955)
- (37) G.D.Sperry; "Stabilizers and HTST"., Ice Cream Field., 65, (5), 10, (1955)
- (38) J.L.Boyle; "The stabilization of Ice Cream and Ice --- Lollies"., Food. Tech. in Australia., 11, 543, (1959)
- (39) J.H.Frandsen; W.S.Arbuckle., "Ice Cream and Related - Products" Avi. Publs.Co., Westport., Conn., (1961)
- (40) D.V.Josephson; C.D.Dahle., "A New Cellulose Gum Stabi- lizer for Ice Cream"., Ice Cream Revs., 28, (11), 32, --- (1945)

- (41) A.A.Gould., "Recent Development in Ice Cream"., Ice - Cream Revs., 32, 6, (1949)
- (42) J.P.Julien., "A Study of Some Stabilizers in Relation to Pasteurization of the Ice Cream Mix"., Ice Cream - Trade J., 49 (4), 92, (1953)
- (43) N.Blihovde; "Process for Stabilizing Foodstuff and -- stabilizing composition"., U.S.Pat., 2.604.406 (1952)
- (44) T.W.Schwarz., "Emulsion with hydrocolloids"., Amer.- Perf.Cosm., 77,85,(1962)
- (45) P.G.Keeney., J.Dairu Sci., 45(3),430,(1962)
- (46) L.H.Burt; "Frozen Confections"., U.S.Pat., 2.548.865, (1951)
- (47) L.H.Burt., "Frozen Confections", Canadian Pat., 527,490
- (48) S.Yamazaki., Food Industry ( Shokuhin Kogyo ), 11, (2) 74, (1969) (F.S.T.A., 3, 12T599, (1971))
- (49) J.S.Wallerstein., A.L.Shade., H.B.Levy., "Process for Improving the Foam of Fermented Malt Beverages " U.S. Pat. 2.478.988 (1949)
- (50) M.Gliksman., "Gum Technology in the Food Industry"., Academic Press., N.Y. 1969
- (51) C.K.Tseng., "Phycocolloids: Useful Seaweed Polysacharides", "Colloid Chemistry" (J.Alexander ed.) Vol. 6 Reinhold Pub. Co., N.Y. (1946)
- (52) H.Deuel., H.Neukon., "Some Properties of Locust Gum. Natural Plant Hydrocolloids"., "Advances in Chemistry" No.11., A.Chem.Soc., Washington., D.C. 1954
- (53) A.J.Desmarais., A.J.Ganz., "The Effec of Cellulose -- Gum on Sugar Crystalization and its Utility in Confec tions" ., Mfg. Confectioner., 42, 33, (1962)
- (54) A.J.Desmarais., Candy Ind. and Confectioner J., 119(4) 51, (1962)

- (55) P.F.Smith; Conf. Prod., 31(12),967,(1965)
- (56) J.Alikonis; Mfg.Confectioner.,46(9), 33,(1966)
- (57) N.H.Nash., "Functional aspects of hydrocolloids in --  
controlling crystal structure in foods. Physical func  
tions of hydrocolloids".,Ed.by Staff of A.C.S. Applied  
Publications., Amer. Chem. Soc., Washington 1960
- (58) M.Gliksman., "Utilization of natural polysacharides --  
gums in the food industry".,Advances in Food Res., 11,  
109, (1962)
- (59) W.W.Wagner., "Icing Base for Package Distribution".,-  
U.S. Pat., 2.682.472 (1954)
- (60) R.W.Butler., "Stabilized Icings and Preparation"., U.S.  
Pat., 2.914.410 (1959)
- (61) A.J.Ganz., "Stabilized Icings and Process"., U.S.Pat.,  
3.004.812 (1961)
- (62) Hercules Powder Co., Tech. Data Bull., No. VC-406 (1962)
- (63) A.W.Moyls; F.F.Atkinsons; C.C.Strachan; D.Briton., ----  
Food Techn., 9,629,(1965)
- (64) C.F.Kunz; W.B.Robinson., Food.Tech., 16(7), 100,(1962)
- (65) P.I.Hendrick; D.Markakis; S.Wagnitz., Jour. of Dairy --  
Sci., 52(12), 2057, (1969) (F.S.T.A., 2, 3P395,(1970)
- (66) F.A.Schuurink., "Improving Flour or Dough"., Deuch.Pat.,  
59870 (1947) (C.A. 41-7014g)
- (67) E.G.Bayfield., "Gums and some hydrocolloids as bread --  
additives"., Bakers Dig., 32 (6), 42, (1958)
- (68) O.Helgerud; A.Olsen; "Block Freezing of Foods (Fisch)".,  
U.S.Pat., 2.763.537 (1958)
- (69) Anon., Norway Exports 3:22, Published by the Norwegian  
Export Council, Oslo Norway (1957)

- (70) J.N.Boyd; H.M.Bisset; H.L.A.Tarr., "Further observation on the distribution of CTC throughout Ice Blocks" Fisheries Research Board Can. Progs.Repts.Pacific -- Coast Stas., 102, 14, (1955)
- (71) C.Inagaki; K.Iechika., Eiyo To Shokuryo., 6, 82 (1953) (C.A., 51, 18375 a )
- (72) Aktieselskabet Protan and O. Helgerud., "Preserving -- Food Products by Freezing in Thickened Salt Solutions" Norwegian Pat., 86,861 (1955) (C.A., 49, 7770 e )
- (73) J.R,Burrel; Food. Manuf., 32, 17, (1957)., 35, 14, -- (1960)
- (74) Anon., "Other New Ingredients, CMC as a stabilizer"., Food Eng., 24(5), 116, (1952)
- (75) A.Fouassin., Rev. Fermentations et Inds.Aliment., 12, 169, (1957) ( C.A., 52, 2294 e )
- (76) E.E.Anderson; A.P.Blank; W.B.Esselen., Food Eng., 26 (4), 131, (1954)
- (77) A.Salant., Food Technol., 20(1), 37, (1966)
- (78) A.Moirano., ibid., 20 (2), 55, (1966)
- (79) M.Gliksman., F.Farkas., ibid., 20 (2), 58, (1966)
- (80) Pfizer, Charles & Co. Inc., 1962., "Limits. A Satisfying Food for Losing Weight"., Family Products Division, N.Y.
- (81) Pfizer, Charles & Co.Inc., 1962., Report of 1962., -- Ann. Meeting, Groton, Conn, April 30
- (82) Hercules Powder Co., "Use of Cellulose Gums in Dietetic Foods"
- (83) G.J.J.Nijhoff., "Low Calorie Spreads"., U.S.Pat 3.418.133, (1968) (F.S.T.A., 1, 4G153, (1969))
- (84) A.J.Finberg., Food Technol., 26(3), 28, (1972) (F.S.T.A., 4, 7G339, (1972))

- (85) F.E.Windover., "Water Soluble Resins"., (R.L.Davidson M.Sittig., eds. ), Reinhold Publ. Corp., N.Y. 1962
- (86) J.V.Karavinas., M.Hindert., "Carboxymethylcellulosa"., Advances in Carbohydrate Chem., 9, 285, (1954)
- (87) R.Perch., "Beverage Concentrates"., U.S.Pat., 2.393.562 (1946)., y "Vegetable or Fruit Juice Concentrate" U.S.Pat., 2.393.561 (1946)
- (88) H.H.Bogin., R.D.Feick., "Solid Flavoring Compositions" U.S.Pat., 2.555.464., (1951)
- (89) H.H.Bogin., R.Fleick., "Stable Fatty-Food Compositions" U.S.Pat., 2.555.467 (1951)
- (90) Ministerio de la Gobernación., "Lista positiva de aditivos para sopas y caldos deshidratados"., B.O.E., --- 3851 (20 Febrero 1976)
- (91) Ministerio de la Gobernación., "Lista positiva de aditivos para caramelos, confites y goma de mascar"., --- B.O.E., 3853 (20 Febrero 1976)
- (92) Ministerio de la Gobernación., "Lista positiva de aditivos para turrónes y mazapanes". B.O.E., 3852 ( 20 --- Febrero 1976 )
- (93) Ministerio de la Gobernación., "Lista positiva de aditivos para helados"., B.O.E., 4903, ( 4 Marzo 1976 )
- (94) "Evaluation of Hg, Pb, Cd and the food additives amaranth diethylpyrocarbonate and octyl gallate"., WHO Food ---- additives., Series No., 4: Ginebra 1972
- (95) "Programa conjunto FAO/WHO para la normalización de -- alimentos" Normas y especificaciones SP/ 10/ 50 y FAS/ / IV/ 19
- (96) "Septimo Informe del comite mixto FAO/OMS de Expertos en aditivos alimentarios"., Roma 1964., OMS serie de informes técnicos N°281

- (97) G.Cerutti., "Additivo degli alimenti"., ed. Etas ----  
Kompass., Milan 1966
- (98) "Specification for CMC-Na food grade"., India Standards  
Institution., I.S. 5306 ( F.S.T.A., 3, 2U71, (1971))
- (99) "Novena sesión del comite sobre aditivos alimentarios  
del Codex Alimentarius Mundii ( La Haya 1974 ) (FAO/  
/OMS ALINORM 74/10 )
- (100) ibid., Apendice III-B
- (101) D.I.Arnon., Lotsya., 3, 31, (1950)
- (102) H.J.M.Bowen., "Trace Elements in Biochemistry"., Acade\_  
mic Press., London (1966)
- (103) P.F.Smith., Annu. Rev. Plant.Physiol., 13, 81, (1962)
- (104) W.S.Spector., "Handbook of Toxicology"., Saunders, ---  
Philadelphia 1956
- (105) E.Browning., "Toxicity od industrial metals"., Butter--  
woth., London 1961
- (106) World Health Organization., "Trace Elements in Human --  
Nutrition"., WHO Technical Report Series No 532, WHO, --  
Geneva 1973
- (107) G.W.Monier-Williams., "Tace Elements in Food"., Chapman  
and Hall., London 1949
- (108) E.J.Hunderwood., "Trace Elements in Human and Animal Nu-  
trition"., 3°ed., Academic Press., London 1971
- (109) C.L.Colmar., F.Bronner., eds., "Mineral Metabolism"., ---  
Academic Press., London (1962)
- (110) K.H.Schutte., "The Biology of the Trace Elements", Crosby  
Lockwood., London., 1964
- (111) M.Pinta., "Recherche et Dosage des Elements Traces"., Ed.  
Dunod., Paris 1962
- (112) D.Betteridge., H.F.Hallam., "Modern Analytical Methods".,  
The Chemical Society ( monographs for teachers No 21 )  
London 1972

- (113) W.F.Pickering., "Química Analítica Moderna"., Ed.Reverte., Barcelona 1976
- (114) J.A.Pérez-Bustamante., "La metodología de la Química Analítica "., Afinidad., XXXIII (335), 237, (1976)
- (115) E.H.Steiner., "The estimation of Error in the analysis and sampling of foods"., British Food Manufacturing -- Industries, Research Association, Scientific and Technical Surveys., No 57., BFMIRA., Leatherhead 1969
- (116) O.L.Davies., "Statistical Methods in Research and Production"., Oliver and Boyd., London 1947
- (117) National Institute of Health., "Guidelines for Sampling for Foods"., Nutrition Section, Office of International Research., Bethesda., Md., 1965
- (118) B.S. 769: 1961., B.S. 2472: 1966., B.S. 770: 1963., --- B.S. 809: 1974
- (119) N.T.Crosby., "Determination of Metals in Foods" Analyst 102, 225 (1977)
- (120) F,Bermejo Martinez., Tratado de Química Analítica, General, Cuantitativa e Instrumental"., vol II, 5°ed., Fac. Ciencias, Santiago de Compostela 1976
- (121) T.L.Isenhour., Anal.Chem., 41, 998, (1969)
- (122) J.D.Hinchen., "Estadística Práctica para la Investigación Química"., Ed. El Manual Moderno S.A., Mexico (1976)
- (123) A.Ringbom., Z.Anal.Chem., 115, 332, (1969)
- (124) L.Gascó., "Tratamiento estadístico de los resultados de los análisis químicos"., JEN DQ-T/1 (1965) (traducción de "Statistical Treatment of Data R.L.". , McCutchen- Master Analytical Manual T1D-7010 (sect 1 ) Method 10060)
- (125) R.L.Mitchell., Jour. Sci.Food Agric., 10, 553, (1960)
- (126) R.E.Thiers., "Separation, concentration and contamination" en Yoe y Koch., "Trace Analysis"., Ed.J.Wiley & Sons., -- N.Y., 1955



- (127) J.M.Lo., C.M.Waif., Anal.Chem., 47(11), 1869, (1975)
- (128) T.T.Gorsuch., "The destruction of organic matter"., - Pergamon Press., (1970)
- (129) G.Middleton., R.E.Stuckey., Analyst., 78, 532, (1953)
- (130) G.Roche Linch., ibid., 79, 137, (1954)
- (131) Analytical Methods Committee., "Methods for destruction of organic matter", Analyst., 85, 643 (1960)
- (132) W.Horwitz., Ed. "Official Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists"., 20° ed., Ass. of Off. Agric. Chems., Washington D.C. --- (1975)
- (133) K.Reiman., A.S.minot., Biol.Chem., 42, 329,(1920)
- (134) A.A.D.Comrie., Analyst., 60, 532,(1935)
- (135) R.H.Maier., J.S.Bullock., Anal.Chim.\_cta., 19, 354,-- (1958)
- (136) J.C.Sirois., Analyst., 87, 900, (1962)
- (137) K.R.Middleton., ibid., 90, 235, (1965)
- (138) D.Abson., A.C.Lipscomb., ibid., 82, 152, (1957)
- (139) A.C.Francis., A.J.Pilgrim., ibid., 82, 289, (1957)
- (140) E.G.Bardfield., ibid., 86, 269, (1961)
- (141) J.Jago., P.F.Wildon., B.M.Lee., ibid., 96, 349,(1971)
- (142) D.J.Hixcox., Scient. Agric., 27, 136, (1947)
- (143) P.R.Bird., R.D.Fountain., Analyst., 95, 98, (1970)
- (144) "Methods of Analysis of the Association of Official -- Agricultural Chemists"., 10°ed (1965) ( cap 24., pags 367 y 362 )
- (145) Analytical Methods Committee., Analyst., 79, 397 (1954).., 96, 741 (1971)
- (146) "Mineralization of organic substanc-s by incineration"., French Standard N.F. VO5-113 (1972) ( F.S.T.A., 5, 4U-234, (1972))

- (147) T.T.Gorsuch., *Analyst.*, 87, 112, (1962)
- (148) J.G.Van Raaphorst., A.U.Van Veers., H.M.Haremaker., -  
*ibid.*, 99, 523, (1974)
- (149) S.R.Koirttyohann., C.A.Hopkins., *ibid.*, 101, 870 (1976)
- (150) T.T. Gorsuch., *ibid.*, 84, 135, (1959)
- (151) E.T.Hamilton., M.J.Minski., J.J.Cleary., *ibid.*, 92, --  
257, (1967)
- (152) W.Schoniger., *Mikrochim.Acta.*, 123 (1955), 869 (1956)
- (153) J.F.Alicino., *Microchem.J.*, 2, 83, (1958)
- (154) R.Bennewitz., *Mikrochim.Acta.*, 54 (1960)
- (155) H.W.Lautenbacher., H.W.Baker., *Inter.Lab.*, 43, Sep 1972
- (156) I.Lysyj., S.F.Zarmbo., *Anal.Chem.*, 30, 428, (1958)
- (157) J.E.Barney., J.G.Bergman., W.G.Tuskan., *ibid.*, 31, 1394,  
(1959)
- (158) E.E.Archer., *Analyst.*, 83, 571, (1958)
- (159) R.Belcher., A.M.G.McDonald., T.S.West., *Talanta.*, 1, --  
408, (1958)
- (160) K.Eder., *Mikrochim.Acta.*, 431 (1960)
- (161) W.J.Kirsten., "Proceedings of the International Sympo--  
sium on Microchemistry"., Pergamon Press., Oxford London  
(1960) (pag. 132)
- (162) M.Prazak., J.Benc., Z.Bartusck., *Chem.Prumysl.*, 3, 297,  
(1953)
- (163) A.M.G.McDonald., *Analyst.*, 86, 3, (1961)
- (164) C.A.Johnson., M.A.Leonard., *ibid.*, 86, 101, (1961)
- (165) W.F.Heyes., *ibid.*, 98, 546, (1973)
- (166) G.M.Habashy., Y.A.Gawargious., B.N.Faltavos., *Talanta.*,  
15, 403, (1968)
- (167) B.P.Kirk., H.C.Wilkinson., *Talanta.*, 19, 80 (1972)

- (168) J.P.Dixon., *Analyst.*, 86, 597, (1961)
- (169) G.Beswick., A.M.Johnson., *Talanta.*, 17, 709, (1970)
- (170) M.Ellison., *Analyst.*, 87, 389, (1962)
- (171) A.K.Klein., *J.Assoc.Off.Agric.Chems.*, 35, 537, (1952)
- (172) P.O.Bethge., *Anal. Chim. Acta.*, 10, 317, (1954)
- (173) R.Fresenius., L.Babo., *Ann. Chim. Pharm.*, 49, 287, -  
(1944)
- (174) M.M.Tuckerman., J.H.Hoedeker., B.C.Southworth., K.P.-  
Fleicher., *Anal.Chim.Acta.*, 21(5), 463, (1959)
- (175) J.A.Pérez-Bustamante., F.Burriel., *Inf.Quim.Anal.*, -  
22, 25, (1968)
- (176) G.F.Smith., *Anal.Chim.Acta.*, 8, 397, (1953)
- (177) G.F.Smith., *ibid.*, 17, 175, (1957)
- (178) J.Thompson., *Talanta.*, 8, 276, (1961)
- (179) M.Tanaka., S.Kanamori., *Anal.Chim.Acta.*, 14, 263, -  
(1956)
- (180) J.P.Riley., P.Sinhasens., *Analyst.*, 83, 299, (1958)
- (181) A.Dyvferman., *Anal. Chim. Acta.*, 21, 357, (1959)
- (182) J.E.Allan., *Analyst.*, 86, 530, (1961)
- (183) K.R.Middleton., *ibid.*, 87, 444, (1962)
- (184) R.G.Monk., *ibid.*, 87, 64, (1962)
- (185) M.Lachica., *ibid.*, 89, 61, (1964)
- (186) G.Norwitz., *ibid.*, 96, 494, (1971)
- (187) K.M.Chan., J.P.Riely., *Anal. Chim. Acta.*, 36, 220,  
(1960)
- (188) J.Minzewski., J.Chawastowska., *Analyst.*, 100, 708,-  
(1975)
- (189) P.R.Haddad., P.W.Alexander., L.E.Smythe., *Talanta.*, -  
22, 61, (1975)

- (190) R.C.Roney., *Analyst.*, 101, 749, (1976)
- (191) G.D.Martinie., A.A.Schilt., *Anal.Chem.*, 48(1), 70, --  
(1976)
- (192) J.Kjeldahl., *Z.Anal.Chem.*, 22, 366, (1883)
- (193) A.Newmann., *Hoppe-Seyl Z.*, 37, 115, (1902/3)., 43,  
32, (1904/5)
- (194) L.H.Lampitt., H.J.Rooke., *Analyst.*, 58, 733, (1933)
- (195) J.J.McNaught., *ibid.*, 61, 23, (1936)
- (196) R.de Giacomi., *ibid.*, 65, 216, (1940)
- (197) W.E.Lawson., W.O.Scott., *J.Biol.Chem.*, 64, 23, (1925)
- (198) A.Hilger., L.Labande., *Z.Untersuch.Nahrpru.Genussm.*, -  
2, 795, (1899)
- (199) A.K.Klein., *J.Ass.Off.Agric.Chems.*, 34, 363, (1941)
- (200) *Off.Meth.of Anal.of The Assoc. of Off. Agric. Chems".*,  
10<sup>ed</sup> (1965) ( cap 24 pag 359 )
- (201) F.R.Barret., *Analyst.*, 81, 295 (1956)
- (202) F.E.Archer., *ibid.*, 82, 206, (1957)
- (203) "Recommended Methods of Analysis of Pesticide Residues  
in Foodstuffs"., *Analyst.*, 86, 608, (1961)
- (204) A.Dyfverman., R.Binnichen., *Anal.Chim.Acta.*, 23, 491, -  
(1960)
- (205) M.Bigois., *Talanta*, 19, 157, (1972)
- (206) *Anal.Methods. Comm.*, *Analyst.*, 85, 629, (1960)
- (207) J.Th.L.B.Kameais., J.F.Reith., W.B.Doys., *Anal.Chim.*  
*Acta.*, 2, 823, (1948)
- (208) P.D.Jones., E.J.Neuman., *Analyst.*, 87, 637, (1962)
- (209) M.Bigois., *Talanta.*, 19, 147, (1972)
- (210) E.Gunderson., E.Steines., *Talanta.*, 18, 1167, (1971)

- (211) "Off.Meth.of Anal. of The Assoc. of Off. Agric. Chems."  
10<sup>o</sup>ed., cap 24., pags 375 y 354
- (212) ibid, pags 359 y 358
- (213) D.Bertrand., Comp.Rend..Acad. Sci. Paris., 215, 590, -  
(1942)
- (214) R.A.Kehoe., F.Thamann., J.Cholak., J.Ind.Hyg., 15, 257  
(1933)
- (215) D.M.Hubbard., Ind. Eng. Chem. Anal.Ed., 13, 915, (1941)
- (216) G.B.Jones., Anal.Chim.Acta., 7, 578, (1952)
- (217) I.R.Page., Analyst., 90, 435, (1965)
- (218) F.A.Pohl., H.Demmel., Anal.Chim.Acta., 10, 554, (1954)
- (219) G.F.Smith., ibid., 13, 115, (1955)
- (220) G.B.Jones., ibid., 17, 254, (1957)
- (221) G.Russel., P.J.Hart., Analyst., 83, 202, (1958)
- (222) E.J.Butler., D.H.S.Forbes., Anal. Chim. Acta., 33, 59,  
(1965)
- (223) A.P.Grimanis., Talanta., 15, 279, (1968)
- (224) H.Seekaalo., Anal.Chim.Acta., 51, 503, (1970)
- (225) J.Page., P.E.Willson., B.M.Lee., Analyst., 96, 349, -  
(1971)
- (226) H.Seekaalo., ibid., 96, 346, (1971)
- (227) K.R.Middleton., ibid., 89, 421, (1964)
- (228) C.R.Frink., D.E.Peaslez., ibid., 93, 469, (1968)
- (229) C.Quarmby., H.M.Grimshaw., ibid., 92, 305, (1967)
- (230) H.J.M.Bowen., ibid., 89, 658, (1964)
- (231) R.C.Rooney., ibid., 88, 959, (1963)
- (232) M.L.Higgins., W.F.Pickering., Talanta., 18, 986, (1971)
- (233) N.A.Smart., A.R.C.Hill., Analyst., 94, 143, (1969)

- (234) "Off. Meth. of Anal. of The Assoc. of Off. Agric. Chem"  
10<sup>o</sup>ed ( cap 24, pag 381 )
- (235) D.C.Bogen., M.J.Kleiman., Analyst., 92, 611, (1967)
- (236) P.A.Ulluci., J.Y.Hwang., Talanta., 21, 745, (1974)
- (237) "The protection of eyes regulations 1974"., S.I. 1974  
No. 1681., H.M.Stationery Office., London
- (238) Anal.Methods. Comm., Analyst., 92, 403, (1967)
- (239) ibid., 101, 62, (1976)
- (240) R.P.Taubinger., J.R.Wilson., ibid., 90, 429, (1965)
- (241) A.Engberg., ibid., 98, 137, (1973)
- (242) L.H.Adcock., W.G.Hope., ibid., 95, 868, (1970)
- (243) Analytical Methods Committee., Analyst., 98, 458, 99,  
(1973)., 100, 761, (1975)., 100, 899, (1975)., 96, -  
741, (1971)
- (244) J.L.Down., T.T.Gorsuch., ibid., 92, 398, (1967)
- (245) W.H.Mills-, Endeavour., 13, 205, (1954) (C.A. 12567d,  
(1956))
- (246) H.J.H.Fenton., J.Chem.Soc., 65, 899, (1894)
- (247) J.H.Merz., W.A.Waters., Discuss. Faraday Soc., 2, --  
179, (1947) ( C.A. 5269h (1949))
- (248) S.Kato., F.Masuo., Kagaku., 9, 373, (1954)., 9, 899,  
(1954)., 10, 217, (1955)
- (249) T.Shiga., J.Phys.Chem., 69(II). 3805, (1965) ( C.A. -  
64, 565a (1966))
- (250) M.E.Snook., (C.A. 77, IX(1972)-163822y )
- (251) Ch. Walling., Sh.Kato., J.Amer. Chem. Soc., 93(17), -  
4275 (1971) ( C.A. 75-VI-(1971)-10960x )
- (252) D.L.Ingles., Austr. J.Chem., 26(5),1015, (1973) ( C.A.  
79, 468h (1973))

- (253) E.M.Snook., G.A.Hamilton., J.Amer.Chem.Soc., 96(3), -  
860, (1974) ( C.A. 80, 94941j (1973))
- (254) Ch.Walling., G.M.El-Taliawi., J.Amer.Chem.Soc., 95(3)  
844, (1973) ( C.A. 78, 96886c (1973))
- (255) G.Stein., J.Weiss., J.Amer.Chem.Soc., 3265 (1951) --  
( C.A. 1301f (1954))
- (256) C.A.Davidson., A.W.Busch., Proc. Div. Ref. Amer. ---  
Petrol. Inst., 46, 299, (1966) (C.A. 68, 107735z, --  
(1968))
- (257) E.Boiland., P.Sims., J.Chem.Soc., 2966 (1953) ( C.A.  
3912n (1955))
- (258) E.Iwata., S.Yoshikawa., S.Tsutsumi., Kogyo Kagaku  
Zasshi., 64, 463, (1961) ( C.A. 57, 2134d (1962))
- (259) N.A.Vysotskaya., A.E.Brodsky., Abh.Deut.Akad.Wiss.---  
Berlin.Kl.Geol.Biol., 653, (1964)(7) ( C.A. 67, 21232a  
(1967))
- (260) I.P.Gragerov., A.F.Levit., Zh.Org.Khim., 4(5), 749,-  
(1968) ( C.A. 69, 18391n(1968))
- (261) R.E.C.Jefcoate., J.R.L.Smith., R.O.C.Norman., J.Chem.  
Soc., B,(8), 1013, (1969) ( C.A. 71, 123199v (1969))
- (262) R.Tomat., E.Vecchi., J.Appl.Electrochem., 1(3), 185,  
(1971) ( C.A. 75, 151068c (1971))
- (263) A.Th.Kuchlin., J.Boeseken., Proc. Acad. Sci. Amsterdam.,  
32, 1218, (1929) ( C.A. 2432-7 (1930))
- (264) B.Larsen., O.Smidroed., Acta Chem.Scand., 21(2), 552,  
(1967) ( C.A. 67, 100347v, (1967))
- (265) D.L.Ingles., Austr. J.Chem., 25(1), 105, (1972) ( C.A.  
76, 34495z (1972))
- (266) G.R.A.Johnson., A.R.Scholes., J.Weiss., Science., 114  
412 (1951) ( C.A. 3240e (1953))
- (267) Ch.Walling., A.R.Johnson., J.Amer. Chem. Soc., 97(9)  
2405, (1975) ( C.A. 83, 28808d (1975))

- (268) L.Argren., A.N.DeBolder., Staerke., 27(4), 121, (1975)  
(C.A. 83, 28493a (1975))
- (269) K.Eckschlager., J.Veprek-Siska., Collet. Czech. Chem.  
Commun., 38(6), 1623 (1973) ( C.A. 79, 91347p (1973))
- (270) Ya.L.Gol'dfarb., G.P.Pokhil., L.T.Belen'kii., Khim. -  
Snraorg. Soedin. Soderzh. Neftyakn. Nefteprod., 9, 79  
(1972) ( C.A. 79, 126188s (1973))
- (271) Ch.Walling., G.El-Taliawi., J.Amer. Chem.Soc., 95(3),  
848, (1973) ( C.A. 78, 96884a (1973))
- (272) T.Shiga., A.Isomoto., J.Phys.Chem., 73(4), 1139, ----  
(1969) ( C.A. 71, 8330u (1969))
- (273) T.Shiga., A.Isomoto., ibid., 77(3), 330, (1973) ( C.A.  
78, 83573y (1973))
- (274) Th. Kuchlin., Biochem. Z., 261, 411, (1933) ( C.A. --  
4156-8 (1933))
- (275) T.Shono., T.Iikuni., R.Oda., Nippon Kagaku Zasshi., 81  
1344, (1960) ( C.A. 298c (1962))
- (276) D.L.Ingles., Austr. J. Chem., 25(1), 87, (1972) ( C. A.  
76, 33596w (1972))
- (277) Ch.Walling., Acc. of Chem. Resrch., 8, 125, (1975)
- (278) F.Harber., J.J.Weiss., Proc. Roy. Soc. London. Ser.A.,  
147, 332 (1934)
- (279) R.O.C.Norman., P.R.West., J.ChemSoc., B(4), 389, (1969)  
( C.A. 71, 2824m (1969))
- (280) Ch.Walling., G.M.El-Taliawi., A.R.Johnson., J.Amer.Chem.  
Soc., 96(1), 133, (1974)
- (281) H.Auterhodd., W.Albrecht., Arch. Pharm. (Weinheim)., --  
301(7), 489, (1968) ( C.A. 69, 76183g (1968))
- (282) B.M.Bertilson., R.Gustafson., I.Kuhn., K.Torssell., ---  
Acta Chem. Scand., 24(10), 3590, (1970) ( C.A. 74, 871-  
29y (1971))



- (283) W.G.Bray., M.Gorin., J.Amer.Chem.Soc., 54, 2134, (1932)
- (284) J.C.Perrone., "Effect of Fenton's reagent on trypsin and ribonuclease"., AD 655207., Avail CFSTI.(1966) - ( C.A. 66, 112486g (1967))
- (285) W.H.Hatcher., M.G.Sturrock., Can.J.Research., 3, 214, (1930) ( C.A. 83-3 (1931))
- (286) D.L.Ingles., Austr. J. Chem., 26(5), 1021, (1973) -- ( C.A. 79, 4686g (1973))
- (287) D.L.Ingles., ibid., 25(1), 97, (1972) (C.A. 76, 33595v (1972))
- (288) D.J.Mackinnon., W.A.Waters., J.Chem.Soc., 323, (1953) ( C.A. 2536a (1955))
- (289) B.Sansoni., W.Kracke., "Rapid determination of low-level alpha and beta activities in biological material using wet ashing by .OH radicals ( Schnelle Bestimmung sehr niedriger alpha und beta Aktivitäten in biologischem Material nach Nassveraschung mit .OH Radikales.)" en , -- "Rapid Methods for Measuring Radioactivity in the Environment"., Proceeding of an International Symposium held in Neuherberg 5-9 july (1971)
- (290) B.Sansoni., W.Kracke., Z.Anal.Chem., 243, 209, (1968)
- (291) B.Sansoni., W.Kracke., "Method for wet-ashing biological materials ( Verfahren zum Aufschluss und/oder zur Nassveraschung von organischem Material insbesondere von biologischem Substanzen)"., West German Patent Application 1773750 (1971) /De/. (F.S.T.A., 8A370, 4, (1972))
- (292) K.Yagi., Jour. of the Japan Soc. of Starch Science ---- (Denpun Kogio Ga-kaishi ) 17(1), 183 (1969) (F.S.T.A. -- 3, 11L975 (1971))
- (293) V.Luzakova., M.Pasteka., F.Kozmal., Cellul. Chem., Tech., 3(2), 139, (1969) ( C.A. 71, 92529w (1969))

- (294) M.Kimura., I.M.Kolthoff., E.J.Meehan., J.Phys.Chem., 77(10), 1262 (1973) ( C.A. 79, 10365t (1973))
- (295) G.Middleton., R.E.Stuckey., Analyst., 97, 138, (1954)
- (296) A.G.Readi., P.Sanderson., R.R.Williams., ibid., 43, 42, (1968)
- (297) M.E.M.S. de Silva., ibid., 99, 408, (1974)
- (298) R.Belcher., Anal. Chim. acta., 8, 16, (1953)
- (299) G.F.Smith., Talanta., 11, 633, (1964)
- (300) G.Lindstedt., Analyst., 95, 264 (1970)
- (301) A.K.De., "Separation of Heavy Metals"., Pergamon Press London (1961)
- (302) E.W.Berg., "Physical and Chemical Methods of Separation" McGraw-Hill., N.Y. 1963
- (303) J.A.Dean., "Chemical Separation Methods"., Van Nostrand-Reinhold., London 1969
- (304) J.Korkisch., "Modern Methods for the Separation of Rarer Metal Ions"., Pergamon Press., London 1969
- (305) I.M.Kolthoff., E.B.Sandell., E.J.Meehan., S.Bruckendtein "Análisis Químico Cuantitativo"., 4°ed. Nigar., Buenos Aires 1972
- (306) G.H.Brown., E.M.Salle., "Química Cuantitativa"., Ed. - Reverté., Barcelona 1967
- (307) G.H.Morrison., H.Freiser., "Solvent Extraction in Analytical Chemistry", Wiley., N.Y. 1957
- (308) J.Stary., "The Solvent Extraction of Metal Chelates"., Pergamon Press., Oxford, London 1964
- (309) Y.Marcus., A.S.Kertes., "Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes"., Wiley., London 1969
- (310) A.K.De., S.M.Kopkar., R.A.Chalmers., "Solvent Extraction of Metals"., Van Nostrand-Reinhold., London 1970

- (311) H.Green., Metallurgia., 70, 143, 201, 254, 299, (1964)
- (312) Y.A.Zolotov., I.P.Alimarin., V.A.Bodnya., Pure Appl. Chem., 25, 667, (1971)
- (313) K.J.doolan., L.E.Smythe., Talanta., 20, 241, (1973)
- (314) O.A.Kiseleva., N.V.Shakhova., Y.A.Zolotov., Zh. Analit. Khim., 29, 15, (1974)
- (315) N.V.Shakhova., F.V.Rybakova., Y.A.Zolotov., ibid., 29, 682, (1974)
- (316) O.Bock., A.Monerjan., Z.Anal.Chem., 226, 29, (1967)
- (317) R.Bock., K.D.Frestag., ibid., 254, 104, (1971)
- (318) A.R.Byrne., D.Gorenc., Anal.Chim.Acta., 59, 81, (1972)
- (319) Z.Marczenko., M.Mojski., ibid., 54, 469, (1971)
- (320) G.Schwarzenbach., "Las Complexonas en el Análisis Químico". Ed. Atlas., Madrid 1959
- (321) G.T.Morgan., H.D.K.Drew., J.Chem.Soc., 117, 1456, (1920)
- (322) L.Tschugaeff., Z.Anorg. Chem., 46, 144, (1905)
- (323) C.R.Boswell., R.R.Brooks., Anal.Chim.Acta., 33, 117, -- (1965)
- (324) E.Gagliardi., H.P.Woss., ibid., 48, 107, (1969)
- (325) C.L.Luke., ibid., 39, 447, (1967)
- (326) W.J.Maeck., G.L.Booman., M.E.Kussy., J.E.Rein., Anal. Chem., 33, 1775 (1961)
- (327) F.L.Moore., ibid., 37, 1235, (1965)
- (328) K.Ueno., A.Saito., Anal.Chim.Acta., 56, 427, -(1971)
- (329) K.Behrens., Z.Anal.Chem., 250, 161, (1970)
- (330) N.A.Gibson., D.C.Weatherburn., Anal.Chim.Acta., 58, 149, 159 (1972)
- (331) Z.Marczenko., "Spectrophotometric Determination of Elements"., Ellis Horwood., Chichester 1976

- (332) G.Iwantscheff., "Das Dithizon und seine Anwendung in der mikro und Spuren-analyse"., Verlag Chemie., ---- Weinheim., 2<sup>e</sup>ed., 1972
- (333) T.Nowicka-Jankowska., H.M.Irving., Anal.Chim.Acta., - 54, 489, (1971)
- (334) H.M.Irving., A.M.Kiwan., ibid., 54, 435, (1971)
- (335) H.J.Freiser., H.Freiser., Anal.Chem., 42, 305, (1970)
- (336) H.M.Irving., T.Nowicka-Jankowska., Anal.Chim.Acta., - 54, 55, (1971)
- (337) A.M.Kiwan., H.M.Irving., ibid., 54, 351, (1971)
- (338) H.Fischer., Wiss.Veroff, Siemens-Werke., 4, 258, (1925)
- (339) H.M.Irving., Anal, Chem., 29, 857, (1957)
- (340) A.Mawby., H.M.Irving., Anal.Chim.Acta., 55, 269, (1971)
- (341) A.Galik., "Extractive Titrations involving Chelates or Chelating Agents"., en H.A.Flaska ed., "Chelates in --- Analytical Chemistry"., vol. 3., Marcel Decker. Inc., -- N.Y. 1972
- (342) A.Galik., Talanta., 13, 109, (1966)., 14, 731, (1967)., 15, 771, (1968)., 16, 201, (1969)
- (343) J.Ruzicka., J.Stary., Talanta., 8, 228, (1961)
- (344) J.F.Duncan., F.G.Thomas., Proc.Australian Atomic Energy Symp. Radioisotopes. Phys. Sci., pag 637 (1958)
- (345) H.M.Irving., R.J.Butler., Analyst., 78, 571, (1953)
- (346) F.L.Kozelka., F.F.Kluchesky., Ind.Fng.Chem.Anal.Ed., -- 13, 484, 492, (1941)
- (347) R.G.Hollingshead., "Oxine and its Derivates"., vol I-IV Butterworths., London., (1954-6)
- (348) F.Umland., W.Hofmann., Z.Anal.Chem., 168, 268, (1959)
- (349) F.Umland., W.Hofmann., K.E.Meckestock., ibid., 173, 211, (1960)

- (350) F.Umland., *ibid.*, 190, 186, (1962)
- (351) J.Stary., *Anal.Chim.Acta.*, 28, 132, (1963)
- (352) A.Corsini., Q.Fernando., H.Freiser., *Anal.Chem.*, 35, -  
1424, (1963)
- (353) M.Delepine., *Bull.Soc.Chim.France.*, (1958), 5
- (354) D.J.Halls., *Mikrochim.Acta.*, (1969), 62
- (355) A.Pulanicki., *Talanta.*, 14, 1371, (1967)
- (356) H.Bode., *Z.Anal.Chem.*, 142, 414, (1954)., 143, 182, -  
(1954)., 144, 165, (1955)
- (357) H.Malissa., S.Gomiscek., *Z.Anal.Chem.*, 169, 401, (1959)
- (358) A.K.Babko., S.V.Freger., M.I.Ovrutskii., G.S.Lisetskaya.,  
*Zh. Analit. Khim.*, 22, 670, (1967)
- (359) G.Eckert., *Z.Anal.Chem.*, 155, 23, (1957)
- (360) A.Musil., W.Haas., *Mikrochim.Acta.*, (1958), 756
- (361) H.Malissa., S.Gomiscek., *Anal.Chim.Acta.*, 27, 402, (1962)
- (362) O.Samuelson., "Ion Exchange Separations in Analytical  
Chemistry"., Wiley., N.Y., 1963
- (363) B.Tremillon., "Les Separations par les Resines Echangeu--  
ses d'ions"., Gauthier-Villars., Paris., 1970
- (364) W.Rieman., H.F.Walton., "Ion Exchange in Analytical ----  
Chemistry"., Pergamon., N.Y. 1970
- (365) H.F.Walton., *Anal.Chem.*, 42, 86R, (1970)., 44, 156R, ---  
(1972)
- (366) G.Auboin., J.Laverlochere., *J.Radioanal.Chem.*, 1, 139,  
(1973)
- (367) H.Green., *Talanta.*, 11, 1561, (1964)., 20, 139, (1973)
- (368) E.E.Kamiski., J.S.Fritz., *J.Chromatog.*, 53, 345, (1970)
- (369) J.R.Parrish., R.Stevenson., *Anal.Chim.Acta.*, 70, 189,  
(1974)

- (370) J.F.Dingman., K.M.Gloss., E.A.Milano., S.Siggia., ---  
Anal.Chem., 46, 774, (1974)
- (371) B.Sansoni., W.Wiwgand., Talanta., 17, 973, 987, (1970)
- (372) G.J.Moody., J.D.Thomas., Analyst., 93, 557, (1968)
- (373) F.W.Strelow., Anal.Chem., 32, 1185, (1960)
- (374) C.K.Mann., C.L.Swanson., ibid., 33, 459, (1961)
- (375) F.Nelson., T.Murase., K.A.Kraus., J.Chromatog., 13, -  
503, (1964)
- (376) J.S.Fritz., B.B.Garralda., S.K.Karraker., Anal.Chem.,  
33, 882, (1961)
- (377) F.Nelson., D.C.Michelson., J.Chromatog., 25, 414, ---  
(1966)
- (378) J.Korkisch., A.Huber., Talanta., 15, 119, (1968)
- (379) A.K.Majumdar., B.K.Mitra., Z.Anal.Chem., 208, 1, (1965)
- (380) K.Kawabuchi., T.Ito., R.Kutida., J.Chromatog., 39, 61,  
(1969)
- (381) T.Nozaki., O.Hiraiwa., C.Henmi., K.Koshiba., Bull.Chem.  
Soc.Japan., 42, 245, (1969).
- (382) S.K.Jha., F.de Corte., J.Hoste., Anal.Chim.Acta., 62,  
163, (1972)
- (383) R.P.Bhatnagar., R.G.Trivedi., Y.Bala., Talanta., 17, --  
249, (1970)
- (384) J.S.Fritz., T.A.Palmer., ibid., 9, 393, (1962)
- (385) V.Kratochvil., P.Povondra., Z.Sulcek., Chem.Listy., -  
63, 163, (1972)
- (386) R.R.Brooks., Analyst., 85, 745, (1960)
- (387) J.P.Faris., Anal.Chem., 32, 530, (1960)
- (388) F.Nelson., R.M.Rush., K.A.Kraus., J.Am.Chem.Soc., 82,  
299, (1960)

- (389) E.Klakl., J.Korkisch., Talanta., 16, 1177, (1969)
- (390) F.de Corte., P.Van Acker., J.Hoste., Anal.Chim.Acta., 56, 241, (1967)
- (391) F.W.Strelow., C.H.Weinert., C.Eloff., Anal.Chem., 44, 2352, (1972)
- (392) G.F.Pitstick., T.R.Sweet., G.P.Morie., ibid., 35, 995 (1963)
- (393) R.Kurodo., K.Ishida., T.Kiriyama., ibid., 40, 1502, (1968)
- (394) J.S.Fritz., E.E.Kamisnki., Talanta,m 18, 541, (1971)
- (395) R.P.King., D.W.Bolin., W.E.Dinvsson., M.L.Buchanon., Jour.Anaimal Sci., 12, 628, (1953)
- (396) G.Venturallo., A.M.Ghe., Analyst., 62, 343, (1957)
- (397) E.Schulek., Zd.Ramport-Horvath., A.Lasztity., Talanta., 10, 821, (1963)., 11, 941, (1964)
- (398) E.Schulek., Zd.Ramport-Horvath., A.Lasztity., E.Koros., ibid., 16, 323, (1969)
- (399) R.A.A.Muzzarelli., ibid., 13, 193, (1966)
- (400) W.Fierson., D.A.Rearick., J.H.Yoe., Anal.Chem., 30, -- 468, (1958)
- (401) "Métodos con AEDT"., manual., E.Merck., Darmstad
- (402) R.Ottosson., O.Snellman., Acta Chem.Scand., 11, 185, - (1957)
- (403) L.Gilderberg., Microchem.J., 3, 167, (1959)
- (404) A.Steyemark., E.A.Bass., C.C.Johnson., J.C.Dell., ibid., 4, 55, (1960)
- (405) R.N.Boos., Analyst., 84, 633, (1959)
- (406) H.Wagner., Mikrochim.Acta., 19, (1957)
- (407) L.Erdey., L.Mazor., T.Meisel., Microchem.J., 2, 321, -- (1958)

- (408) B.Budesinsky., Anal.Chem., 37, 1159, (1965)
- (409) M.Boetius., G.Gutbier., H.Roth., Mikrochim.Acta., 321 (1958)
- (410) H.Soep., P.Demoens., Microchem.J., 4, 77, (1960)
- (411) H.Roth., Mikrochemie., 36/37, 379, (1953)
- (412) W.Merz., Mikrochim.Acta., 471, (1960)
- (413) V.Vasak., V.Sedivec., Chem.Listy., 46, 341, (1952)
- (414) J.F.Koop., Anal.Chem., 45, 1786, (1973)
- (415) H.Bode., K.Hachman., Z.Anal.Chem., 229, 261, (1967)
- (416) "Limit test for As in antimicrobials and antioxidants" IUPAC., CEE 25/72 RE 1
- (417) L.Dubois., T.Teichman., J.L.Monkman., Mikrochim.Acta., 3, 415, (1966)
- (418) E.V.Jackwerth., Arch.Pharmaz., 295, 779, (1962)
- (419) A.Hulanicki., S.Glab., Chem.Anal.Warsaw., 15, 1089, -- (1970)
- (420) A.I.Busev., "Analytical Chemistry of Mo" (Trad. del -- ruso, Israel Program for Scientific Translations., Jerusalem 1964)
- (421) H.Yanaka., Bunseki Kagaku., 9, 700, (1960) ( C.A. 55, - 26831a (1961))
- (422) W.Rieman., J.Beaukencamp., en Kolthoff, Elving, eds., - "Treatise on Analytical Chemistry", Part II., vol 5., Interscience., N.Y., London., 1961
- (423) P.Goodlee., Ind.Eng.Chem.Anal.Ed., 8, 527, (1937)
- (424) K.Schriever., Deut.Apotheker-zt., 100, No2, 35, (1960)
- (425) M.T.Casais., Tesis Doctoral., Fac. Ciencias., Universidad Complutense., Madrid 1969
- (426) W.Elder., Analyst., 68, 14, (1943)



- (427) R.Ward., Richie., Soil.Sci., 35, 485, (1933)
- (428) F.Burriel., V.Hernando., Anal.Edaf., VI, 543 (1947)., VII, 163 (1949)., IX, 129 (1950)., XII, 381 (1953)
- (429) F.Lucena., L.Prat., Anal.Chim.Acta., 16, 473, (1957)
- (430) L.Prat., Acta Salmanticensia., Serie de Ciencias N.S. II., n°2, (1956)
- (431) V.G.Goryushina., E.V.Romanova., L.S.Razumova., Zh. -- Analit.Khim., 28, 601, (1973)
- (432) V.A.Nazarenko., G.V.Flyantikova., N.V.Levedeva., Zavods. Lab., 23, 891, (1957)
- (433) V.G.Goryushina., N.V.Esenina., K.A.Snesared., Zh.Analit. Khim., 25, 1810, (1970)
- (434) E.B.Sandell., "Colorimetric Determination of Traces of Metals"., Wiley Interscience., N.Y., 3°ed., 1959
- (435) T.Tarumoto., H.Freiser., Anal.Chem., 47, 180, (1975)
- (436) R.Cela., J.A.Pérez-Bustamante., An.Quim., 73, 762, (1977)
- (437) R.A.Chalmers., D.M.Dick., Anal.Chim.Acta., 92, 117, -- (1965)
- (438) H.M.Irving., J.J.Cox., J.Chem.Soc., 466, (1966)
- (439) F.Ingman., Talanta., 18, 744, (1971)
- (440) A.M.Kiwan., M.F.Fonda., Anal.Chim.Acta., 40, 517, (1968)
- (441) A.Gorgia., D.Monnier., ibid., 55, 247, (1971)
- (442) H.Dreyer., O.Lesman., Erzmetall., 8(5), 236 (1955)
- (443) F.Eussling., H.Dreyer., O.Lesman., Z.Anal.Chem., 149, - 25, (1956)
- (444) H.Firedenburg., Anal.Chem., 27, 305, (1955)
- (445) J.A.Gautier., F.Pellerin., Prod.Pharm., 13(3), 149, --- (1958)
- (446) W.H.Guntermann., D.J.Lisk., J.Agric.Food.Chem., 8(4), 306 (1960)

- (447) P.Gouverneur., W.Hoedeman., Anal.Chim.Acta., 30, 519, (1964)
- (448) S.Horynska., B.Lagatowa., I.Bernstein., Chem.Anal.-- Warsaw., 7(3), 567, (1962)
- (449) A.E.Vasilievkaya., V.P.Shchervakov., E.U.Karakozova., Zh. Analit.Khim., 19, 1200, (1964)
- (450) "The Determination of small amounts of Hg in organic matter"., Analytical Methods Committee., Analyst., 90, 515, (1965)
- (451) Recommended Methods of Analysis of Pesticide Residues in Foodstuffs., Analyst., 86, 608, (1961)
- (452) C.A.Bache., C.McKone., P.Lisk., J.Ass.Off.Agric.Chem., 54(3), 741, (1971)
- (453) H.Voidech., W.Pfaunhauser., Z.Anal.Chem., 16(1), 31, - (1972)
- (454) V.L.Miller., F.Swanberg., Anal.Chem., 27(7), 1162, (1955)
- (455) UKAEA, Industrial Group (Chem.Services Dep. Capenhurst., England UKAEA., Report IGO-AM/CA 174 (1958))
- (456) H.Thier., J.Lab.Clin.Med., 59(5), 871, (1962)
- (457) M.B.Jacobs., A.Singerman., J.Lab.Clin.Med., 59(5), 877, - (1962)
- (458) D.C.Abbott., E.J.Johnson., Analyst., 82, 206, (1957)
- (459) Joint Mercury Residues Panel., ibid 86, 608, (1961)
- (460) M.Fujita., Y.Takeda., T.Terao., O.Hoshini., T.Ukito., - Anal.Chem., 40, 2042, (1968)
- (461) M.Nabrzyski., ibid., 45, 2438, (1973)
- (462) H.Imai., J.Chem.Soc.Japa.Pure.Chem.Sect., 90, 275, (1969)
- (463) E.L.Kothny., Analyst., 94, 198, (1969)
- (464) N.Gauchev., B.V.Atanasova., Comp.Rend.Acad.Sci.Bulg., 21, 359, (1968) (op. cit., en (331))

- (465) V.M.Tarayan., E.N.Osevpryan., S.P.Levedeva., Zh.Analit. Khim., 26, 1745, (1971)
- (466) V.M.Tarayan., E.N.Osevpryan., N.S.Karymyan., Izv.Vyssh. Ucheb.Zaved.Khim.Khim.Tekhnol., 16, 358, (1973) (op.-- cit (331))
- (467) A.I.Busev., L.S.Khintibidze., Zh.Analit.Khim., 22, 694, 857, (1967)
- (468) G.Lindstedt., Analyst., 95, 264, (1970)
- (469) L.Magos., ibid., 96, 847, (1971)
- (470) B.C.Southworth., J.H.Hoedeker., K.D.Fleischer., Anal.--- Chem., 30(6), 1152, (1958)
- (471) D.W.Margerum., F.Santacana., ibid., 32, 1157, (1960)
- (472) E.R.Baggot., R.G.W.Willcocks., Analyst., 80, 53, (1955)
- (473) R.E.Stanton., A.J.McDonald., I.Carmichael., ibid., 87, 134, (1962)
- (474) D.Monier., G.Prod'hom., Anal.Chim.Acta., 31, 101, (1964)
- (475) T.L.Marple., G.Matsuyama., L. Burdett., Anal.Chem., - 30, 937, (1958)
- (476) E.V.Mills., B.L.Brown., Analyst., 89, 558, (1964)
- (477) O.Budevsky., E.Russeva., R.Stoycheva., Talanta., 19, -- 937, (1972)
- (478) W.D.Duffield., Analyst., 83, 503, (1958)
- (479) G.Westöö., ibid., 88, 287, (1963)
- (480) J.H.K.Kagi., B.L.Valle., Anal.Chem., 30, 1851, (1958)
- (481) S.S.Schafino y col., J.Off.Ass.Agric.Chem., 39, 183, -- (1956)
- (482) L.Duigou., A.Bruck., Anal.Chim.Acta., 31, 394, (1964)
- (483) H.Flaschka y col., Talanta., 11, 1651, (1964)., 12, 913, (1965)., 15, 1467, (1968)

- (484) H.G.C.King., G.Pruden., Analyst., 96, 146, (1971)
- (485) R.Jensen., Anal.Chem., 27, 53, (1955)
- (486) R.Fabre., R.Thuhaut., C.Boudene., C.R.Acad.Sci.Paris., 243, 624, (1956)
- (487) J.Cholak., K.Bambach., Ind.Eng.Chem.Anal.Ed., 13, 584, (1941)
- (488) J.Bonastre., R.Pointeau., Anal.Chem., 29, 193, (1957)
- (489) R.Portillo., P.Sanz Pedrero., An.Quim., B., XLVII., -- 413, (1951)
- (490) N.F.Shimp., J.Connor., A.L.Prince., F.E.Bear., Soil. Sci., 83, 51, (1957)
- (491) R.L.Mitchell., "The Spectrographic Analyssis of Soils Plants and Related Materials"., Ed. Commonwealth., --- Bureau of Soil Science., Harpenden England T.C., 44, - (1948)
- (492) V.C.Farmer., Spectrochim.Acta., 4, 224, (1955)
- (493) Analytical Methods Committee., Analyst., 100, 899, --- (1975)
- (494) W.J.Price., "Analytical Atomic Absorption Spectrometry" Hayden & Son Ltd., London 1972
- (495) "Tables of Spectrophotometric Absorption Data of Compounds used for the Colorimetric Determination of Elements" IUPAC., London., Butterworths., 1963
- (496) C.Merrit., H.M.Hershenson., L.B.Rogers., Anal.Chem., - 25, 572, (1953)
- (497) (R.Nasaner., E.Uusitalo., Acta.Chem.Scand., 9, 1222, - (1955)
- (498) P.Lumme., Ann.Acad.Sci.Fennicae.Ser A II., 68, (1955)
- (499) K.Sone., P.Krumholz., Stammreich., J.Amer.Chem.Soc., - 77, 777, (1955)

- (500) G.D.Drough., J.R.Miller., F.M.Hisenmekens., *ibid.*, --  
73, 4315, (1951)
- (501) F.Neumann., *Z.Anal.Chem.*, 155, 340, (1957)
- (502) H.C.Lockwood., *Analyst.*, 79, 143, (1954)
- (503) R.A.Jones., A.Szutka., *Anal.Chem.*, 38, 779, (1967)
- (504) K.Bambach., R.E.Burkey., *Ind.Eng.Chem.Anal.Ed.*, 14,  
904, (1942)
- (505) A.L.Page., F.T.Bingham., *Residue.Rev.*, 48, 1, (1973)
- (506) C.R.Parker., J.Rowe., D.P.Sandoz., *Amer.Lab.*, 5, 53,  
(1973)
- (507) L.Friberg., M.Piscator., G.Nordberf., "Cadmium in the  
Environment"., Chemical Rubber Co. Press., Ohio., ---  
1971
- (508) E.E.Menden., y otros., *Environ Sci.Technol.*, 6, 830,  
(1972)
- (509) M.Piscator., B.Lind., *Arch.Envirom.Health.*, 17, 507, -  
(1970)
- (510) K.Kasiura., Z.Marczenko., *Zh.Analit.Khim.*, 22, 1398, -  
(1967)
- (511) A.K.Babko., P.V.Marchenko., *Tr.Komis.po.Analit.Khim.*  
*Akad.Nauk.SSSR.*, 9, 65, (1958)
- (512) A.I.Lazarev., V.I.Lazareva., *Zavodsk.Lab.*, 25, 567, --  
(1962)
- (513) G.K.Schweitzer., D.R.Randolph., *Anal.Chim.Acta.*, 26, -  
567, (1962)
- (514) F.Gagliardi., P.Tummler., *Talanta.*, 17, 93, (1970)
- (515) P.V.Marchenko., A.I.Veronina., *Ukr.Khim.Zh.*, 35, 652,  
(1969)
- (516) I.I.Vasyutinskii., N.A.Kisel., E.N.Matveeva., *Zh.Analit.*  
*Khim.*, 23, 1847, (1968)

- (517) C.V.McDonald., F.L.Moore., Anal.Chem., 45, 983, (1973)
- (518) G.Gershini., S.Mariottini., Talanta., 18, 442, (1971)
- (519) S.Kallmann., C.G.Steele., N.Y. CHu., Anal.Chem., 28, -  
230, (1956)
- (520) E.W.berg., J.T.Truemper., Anal.Chem., 30, 1827, (1958)
- (521) S.Kallmann., H.Obethin., R.Liu., ibid., 30, 1846, ---  
(1958)
- (522) F.W.Strelow., W.J.Louw., C.H.Weinhert., ibid., 40, --  
2021, (1968)
- (523) J.S.Fritz., B.B.Garralda., ibid., 34, 102, (1962)
- (524) S.B.Akki., S.M.Khopkar., Z.Anal.Chem., 249, 228, (1970)
- (525) Analytical Methods Committee., Analyst., 94, 1153, --  
(1969)
- (526) J.Cholak., D.M.Hubbard., INd.Eng.Chem.Anal.Ed., 16, --  
333, (1964)
- (527) E.R.Blood., G.C.Grant., Anal.Chem., 47, 1438, (1975)
- (528) B.R.Culver., J.F.Lech., N.K.Pradhan., Fd.Technol.----  
Champaign., 29, 16, (1975)
- (529) W.Holak., J.Ass.Off.Agric.Chem., 58, 777, (1975)
- (530) H.K.Hundley., E.C.Warren., ibid., 53, 705, (1970)
- (531) H.D.Livingston., H.Smith ., N.Stojanovic., Talanta.,  
14, 505, (1967)
- (532) D.E.Saltzman., Anal.Chem., 25, 493, (1953)
- (533) A.J.Hefley., B.Jaselskis., ibid., 46, 2036, (1974)
- (534) K.A.Kraus., C.E.Moore., J.Amer.Chem.Soc., 75, 1460, -  
(1953)
- (535) P.Sanchez Batanero., A.Cobo Guzman., comunicaci3n ---  
personal.
- (536) H.T.Briton., "Conductimetric Analysis" (Physical Me--  
thods in Chemical Analysis.,) Fd. W.G.Berl., Academic  
Press., N.Y. (1951) (pages 51-104)

- (537) F.Burriel., F.Lucena.,S.Arribas., "Química Analítica Cualitativa"., Ed.Paraninfo., Madrid., 1970
- (538) G.Charlot., "Les Methodes de la Chimie Analytique"., Masson et Cie Ed., Paris., 1961 (p 606)
- (539) C.L.Luke., M.E.Campbell., Anal.Chem., 25, 1588,(1953)
- (540) Sandchu., Sarjit Singh., Pohil., Sarvindersing y otros., Talanta., 20(3), 329, (1973)
- (541) A.Cobo.Guzman., Tesis Doctoral., Madrid., Facultad de Ciencias., Universidad Complutense 1965
- (542) ISO / TC47 / SC5 (Italy-1) July 1974., Instituto Belga de Normalización.,
- (543) G.K.Schweitzer., C.B.Honaker., Anal.Chim.Acta., 19, -- 224, (1958)
- (544) R.Van Slageren., G.Den Boef., W.Van Der Linden., Talanta 20, 739, (1973)
- (545) H.M.Irving., D.C.Rupainwar., S.S.Sahota., Anal.Chim.Acta., 32,117, (1965)
- (546) H.M.irving., D.C.Rupainwar., ibid., 45, 249, (1964)
- (547) H.M.Irving., D.C.Rupainwar., ibid., 48, 187, (1969)
- (548) H,M.Irving., D.C.Rupainwar., U.S.Mahnot., ibid., 49, -- 261, (1970)
- (549) H.M.Irving., A.M.Kiwan., D.C.Rupainwar., S.S.Sahota., - ibid, 56, 205, (1971)
- (550) A.Classen., L.Bastings., Analyst., 88, 67, (1963)
- (551) H.Jackson., D.S.Phillips., ibid., 87, 712, 718,(1962)
- (552) E.I.Jonhson., R.D.Polhill., ibid., 82, 238, (1957)